



**Catarina Isabel de
Oliveira Martins**

**Remoção do arsénio das águas com materiais
híbridos O/I de celulose**



**Catarina Isabel de
Oliveira Martins**

**Remoção do arsénio das águas com materiais
híbridos O/I de celulose**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Materiais Derivados de Recursos Renováveis, realizada sob a orientação científica da Prof. Dr.^a Maria Clara Ferreira Magalhães, Professora Auxiliar com Agregação do Departamento de Química da Universidade de Aveiro e do Prof. Dr. Dmitry Victotovitch Evtyugin, Professor Associado com Agregação do Departamento de Química da Universidade de Aveiro.

Dedico este trabalho aos meus pais, irmã, avó e namorado pelo incansável apoio.

o júri

presidente

Prof. Dr. Armando Jorge Domingues Silvestre

professor associado com agregação do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Prof. Dr.^a Maria Clara Ferreira Magalhães

professora auxiliar com agregação do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Prof. Dr. Dmitry Victorovitch Evtyugin

professor associado com agregação do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Dr. José António Ferreira Gamelas

Investigador auxiliar do Departamento de Engenharia Química da Universidade de Coimbra

agradecimentos

Aos meus orientadores, Prof. Dr.^a Clara Magalhães e Prof. Dr. Dmitry Evtugin pela orientação, apoio, conselhos e disponibilidade que sempre demonstraram e, sem os quais ter-se-ia tornado muito difícil desenvolver esta tese.

Agradeço igualmente ao Prof. Dr. Carlos Geraldês e Prof. Dr.^a Margarida Castro pelo incentivo, apoio e confiança que partilharam comigo durante a elaboração desta tese em simultâneo com a investigação realizada no Centro de Neurociências e Biologia Celular.

Um agradecimento especial aos Mestres Carla Anjos, Joana Coimbra, Maria Celeste Azevedo e Rui Duarte, bem como à Doutora Paula Brandão e Doutora Rosário Soares pela celeridade na execução de determinadas tarefas fundamentais à conclusão do trabalho experimental.

Agradeço à Mestre Sónia Pinho e à Licenciada Neuza Domingues pela vossa amizade que foi determinante em alguns momentos da elaboração desta tese.

Aos colegas do Mestrado em Materiais Derivados de Recursos Renováveis 2008/2010 agradeço o convívio, confiança, cumplicidade e acima de tudo o apoio que me deram tendo sido determinante.

Ao Rafael Baptista agradeço o apoio incondicional, paciência, cumplicidade e motivação.

Por último, embora não menos importante, o agradecimento à minha família por me apoiarem (afectiva e economicamente) no percurso académico independentemente de as minhas decisões estarem ou não de acordo com os seus princípios.

palavras-chave

Arsénio, arsenato de alumínio, arsenato de estrôncio, celulose, híbrido celulose-sílica, sorção.

resumo

O presente trabalho teve por objectivo tentar remover arsénio das águas usando materiais híbridos orgânico/inorgânico à base de celulose. Numa primeira fase foram sintetizados vários materiais híbridos de celulose/sílica contendo propilamina, alumina e, por último o híbrido celulose/sílica com carbonato de cálcio proveniente do esqueleto rígido do choco. A morfologia dos materiais permitiria prever que, com um tratamento adequado da superfície, de forma a poderem formar ligações com partículas com carga negativa, poderiam ser usados na remoção de arsénio das águas. Contudo o sucesso foi parcial. Com a finalidade de encontrar alguns compostos que pudessem imobilizar o arsénio(V), procedeu-se à síntese de sólidos contendo alumínio e estrôncio. A análise química das soluções que originaram os sólidos sintetizados mostrou que os sólidos obtidos deveriam ser demasiado solúveis para fins de remoção e imobilização de arsénio na forma de arsenatos no ambiente.

O arsenato de alumínio é muito sensível a pequenas variações de pH e, após 6 meses desde o início da reacção ainda não se atingiu o equilíbrio entre a solução e o sólido formado havendo variações tanto de pH como ao nível das fases sólidas formadas. Para pH mais elevado coexiste alarsite, mansfieldite e, um sólido com padrão de difracção semelhante ao zeólito AlPO_4 . Com o decorrer do tempo, o pH decresce e verifica-se o desaparecimento do padrão de difracção da alarsite e, formação de di-hidrogenoarsenato de amónio bem como nitrato de amónio que coexistem com a mansfieldite.

Os arsenatos de estrôncio sintetizados contêm uma fase sólida comum, $\text{SrHAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, que não se encontra descrita na literatura e, cuja estrutura foi estudada por difracção de cristal único. Os resultados de difracção de cristal único mostram que é uma fase sólida que se organiza segundo um sistema cristalográfico triclinico com grupo espacial $P\bar{1}$. A célula unitária é constituída por 2 unidades assimétricas e, apresenta os seguintes parâmetros de célula: $a = 7,2342 \text{ \AA}$; $b = 12,3107 \text{ \AA}$; $c = 12,716 \text{ \AA}$; $\alpha = 88,84^\circ$; $\beta = 73,97^\circ$; $\gamma = 74,80^\circ$.

Este estudo, juntamente com os dados publicados na literatura, permitiu inferir que os arsenatos de metais alcalino-terrosos são demasiado solúveis para a remoção ou imobilização do arsénio em sistemas naturais. Deste modo será necessário pesquisar novos materiais com a finalidade de remover ou imobilizar o arsénio em sistemas naturais.

keywords

Arsenic, aluminum arsenate, strontium arsenate, cellulose, cellulose/silica hybrid, sorption

abstract

This present work focuses on the removal of arsenic from drinking water using a organic/inorganic cellulose/silica hybrid material with a cellulose base. In a first step we describe the synthesis of cellulose/silica hybrid materials containing propylamine, alumina and calcium carbonate (obtained by the cuttlefish skeleton). The morphology of these materials can preview, with proper surface treatment (formation of bonds with negatively charged ions), the removal of arsenic from drinking water. However, the success was partial. The search of a compound that could immobilize the arsenic(V) continued. Therefore, in a second step we proceeded in synthesizing solids containing aluminum and strontium. Chemical analysis of solution that originated these solids phases showed that the solid obtained are too soluble in water in order to remove and immobilize arsenic(V) in the environment.

The aluminum arsenate is very sensitive to small changes in pH. After six months the reaction has not yet reached it equilibrium between the solid and the solution. Where variation of both, pH and the level of solid phases formed occur. In the case of high pH three forms coexist: alarsite, mansfieldite and a solid with a diffraction pattern similar to zeolite AlPO_4 . Over time, the pH decreases and the XRD pattern of the alarsite disappears with the formation of the ammonium dihydrogenarsenate(V) and ammonium nitrate.

In the synthesis of the strontium arsenates a common solid phase $\text{SrHAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ which is not yet described in the literature is form. Its structure was studied by single crystal diffraction. The single crystal diffraction results show that it is a solid phase that is organized under a triclinic crystallographic system with a space group $P\bar{1}$. The unit cell consists of two asymmetric units, and has the following parameters: $a = 7.2342 \text{ \AA}$; $b = 2.3107 \text{ \AA}$; $c = 12.716 \text{ \AA}$; $\alpha = 88.84^\circ$; $\beta = 73.97^\circ$; $\gamma = 74.80^\circ$.

This study, together with published data, allowed us to infer that the alkaline earth metals arsenates are too soluble to remove or even immobilize arsenic in natural systems. Therefore, it is still necessary to search for new materials in order to reach are primary goal, the removal or immobilization of arsenic in natural systems.

Conteúdo

Conteúdo.....	xiii
Lista de Quadros	xv
Lista de Figuras	xv
Nomenclatura.....	xxi
1 Introdução	1
2 Arsénio.....	5
2.1 Águas contaminadas	8
2.1.1 Espécies em solução	9
2.2 Solubilidade e mobilidade.....	12
2.3 Métodos de remoção	13
3 A celulose nos materiais híbridos	15
3.1 Celulose	16
3.2 Materiais híbridos	19
3.2.1 Classificação.....	20
3.2.2 Síntese de materiais híbridos orgânicos/inorgânicos pelo método sol-gel	21
3.2.3 Híbridos orgânicos/inorgânicos à base de celulose	24
4 Biossorção.....	27
4.1 Fenómenos de sorção	28
4.1.1 Modelo termodinâmico	32
4.1.2 Modelo cinético	36
4.2 Determinação de isotérmicas	37
4.3 Sorção do arsénio	38
5 Procedimento experimental	41
5.1 Síntese de materiais híbridos celulose/sílica.....	41
5.2 Síntese de arsenatos	42
5.2.1 Síntese de arsenato de alumínio.....	42
5.2.2 Síntese de hidrogenoarsenatos de estrôncio	44
5.2.3 Síntese de arsenato e cloreto de estrôncio	45
5.3 Teste dos materiais híbridos celulose/sílica na remoção do arsénio das águas	46
5.4 Caracterização dos materiais sólidos e soluções.....	47
6 Apresentação e discussão dos resultados	51
6.1 Caracterização dos materiais híbridos celulose/sílica.....	51

6.1.1	Análises espectroscópicas.....	51
6.1.2	Análises térmicas.....	55
6.1.3	Análise de imagem microscópica.....	59
6.1.4	Difracção de raio-X.....	63
6.1.5	Porosidade e área superficial BET.....	64
6.2	Teste dos materiais híbridos celulose/sílica na remoção do arsénio das águas	71
6.2.1	HCS-PA.....	71
6.2.2	HCS-Al.....	74
6.2.3	HCS-Ca.....	76
6.3	Caracterização dos arsenatos	78
6.3.1	Caracterização do arsenato de alumínio.....	80
6.3.2	Caracterização de hidrogenoarsenatos de estrôncio	93
6.3.3	Caracterização de arsenato e cloreto de estrôncio.....	100
7	Trabalho futuro	107
8	Conclusões	109
9	Bibliografia	111

Lista de Quadros

Quadro 6.1 – Percentagem de celulose, sílica e precursor funcional usadas na síntese dos HCS.....	51
Quadro 6.2 - Atribuição dos sinais observados por RMN de ^{13}C no estado sólido	53
Quadro 6.3 - Atribuição dos sinais observados por RMN de ^{29}Si no estado sólido.....	54
Quadro 6.4 - Dados da TGA dos materiais HCS.....	56
Quadro 6.5 - Parâmetros determinados pela equação de BET (77 K).....	66
Quadro 6.6 - Parâmetros da superfície dos materiais HCS-PA e HCS-Al.....	68
Quadro 6.7 - Resumo das propriedades de porosidade e área superficial dos HCS.....	69
Quadro 6.8 - Oscilações de pH sofridas pelas amostras de arsenato de alumínio.....	80
Quadro 6.9 - Dados de difracção de cristal único da amostra contendo hidrogenoarsenatos de estrôncio.....	95
Quadro 6.10 - Dados de difracção de cristal único.....	103

Lista de Figuras

Figura 2.1 - Diagrama Eh-pH para o sistema $\text{As-O}_2\text{-S-H}_2\text{O}$ (adaptado da Ref. ^[20]).....	10
Figura 2.2 - Distribuição do arsénio(III) e arsénio(V) em função do pH (adaptado da Ref. ^[35]).....	11
Figura 3.1 - Representação esquemática de uma célula vegetal (<i>L</i> - lúmen, <i>S3</i> -parede secundária interna, <i>S2</i> -parede secundária média, <i>S1</i> -parede secundária externa, <i>P</i> -parede primária e, <i>LM</i> - lamela média) ^[51]	15
Figura 3.2 - Estrutura molecular da celulose (adaptada da Ref. ^[54]).....	17
Figura 3.3 - Representação esquemática de uma microfibrila de celulose (adaptado da Ref. ^[51]).....	17
Figura 3.4 - Esquema representativo da fibrila elementar constituída por zonas amorfas e zonas cristalinas (adaptado da Ref. ^[55]).....	18
Figura 3.5 - Representação esquemática do modo de empacotamento da célula unitária de celulose. A) Celulose I_α , B) Celulose I_β , C) Celulose II (adaptado das Ref. ^[54-55] .)...	18
Figura 3.6 - Diferentes classes de materiais híbridos (adaptado da Ref. ^[59]).....	21

Figura 3.7 - Esquema das ligações entre a fibra de celulose e a sílica no híbrido celulose/sílica ^[66]	25
Figura 4.1 - Fenómeno de sorção (adsorção e dessorção) (adaptado da Ref. ^[72]).....	29
Figura 4.2 - Isotérmicas de adsorção propostos por Brunauer <i>et al</i> (adaptado da Ref. ^[73])	30
Figura 4.3 - Forma típica de uma isotérmica com o fenómeno de histerese (adaptado da Ref. ^[73]).....	31
Figura 4.4 - Isotérmicas de adsorção e de dessorção do arsénio(V) em solos. Os simbolos correspondem a diferentes concentrações iniciais, de baixo para cima: 20, 40, 80 e 100 mg As/L (adaptado da Ref. ^[77])	40
Figura 5.1 – Montagem usada na síntese do arsenato de alumínio	43
Figura 5.2 - Formação de uma suspensão de arsenato de alumínio (pH = 3).....	43
Figura 5.3 - Montagem usada na síntese de hidrogenoarsenatos de estrôncio	44
Figura 5.4 - Cristais da reacção de síntese de hidrogenoarsenatos de estrôncio	44
Figura 5.5 - Montagem usada na síntese de arsenato e cloreto de estrôncio.....	46
Figura 5.6 - Cristais da reacção de síntese de arsenato e cloreto de estrôncio	46
Figura 5.7 - Montagem experimental usada nos ensaios de sorção de arsénio (à esquerda) e, HCS-PA (à direita)	47
Figura 6.1 - Espectros de FTIR dos materiais híbridos de celulose/sílica.....	52
Figura 6.2- Espectro de RMN CP-MAS de ¹³ C do HCS-PA	53
Figura 6.3- Espectro de RMN CP-MAS de ²⁹ Si do HCS-PA.....	54
Figura 6.4–Curvas TGA dos materiais HCS	55
Figura 6.5 - Curvas DSC dos materiais HCS-PA e HCS-Al.....	55
Figura 6.6 - Espectro FTIR do material HCS-Ca e do CaCO ₃ proveniente do choco....	57
Figura 6.7 - Curvas TGA do HCS-Ca e do CaCO ₃ proveniente do choco, analisadas em atmosfera de ar.....	58
Figura 6.8 - Difractograma de raio-X da aragonite e do CaCO ₃ proveniente do choco. 58	
Figura 6.9 - Imagens SEM dos materiais: 1: HCS-PA, 2: HCS-Al, 3: HCS-Ca. As imagens com a designação <i>a</i> encontram-se ampliadas 450x e, as imagens com a designação <i>b</i> estão ampliadas 5000x	60
Figura 6.10 - Imagem SEM do HCS-PA. <i>a</i> : imagem a partir do qual se fez o mapa de distribuição dos elementos químicos silício (Si), carbono (C) e nitrogénio (N), <i>b</i> : mapa de distribuição desses elementos	61

Figura 6.11 - Imagem SEM do HCS-Al. <i>a</i> : imagem a partir do qual se fez o mapa de distribuição dos elementos químicos silício (Si), carbono (C) e alumínio (Al), <i>b</i> : mapa de distribuição desses elementos	61
Figura 6.12 - Imagem SEM do HCS-Ca. <i>a</i> : imagem a partir do qual se fez o mapa de distribuição dos elementos químicos silício (Si), carbono (C) e cálcio (Ca), <i>b</i> : mapa de distribuição desses elementos	62
Figura 6.13 - Difractograma de raio-X dos materiais HCS	63
Figura 6.14 - Isotérmica linear do HCS-PA	65
Figura 6.15 - Isotérmica linear do HCS-Al	66
Figura 6.16 - Variação de $[As]/[As]_0$ e $[Na]/[Na]_0$ com o tempo para o material HCS-PA. Experiência realizada a 25 °C, $V_{\text{adsorvato}} = 100 \text{ mL}$, $m_{\text{HCS-PA}} \approx 1 \text{ g}$ e, $I = 1 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ e, $[As]_0 = 52,7 \text{ } \mu\text{g As/L}$ e $[Na]_0 = 20,5 \text{ mg Na/L}$	71
Figura 6.17 - Variação de $[As]/[As]_0$ e $[Na]/[Na]_0$ com o tempo para o material HCS-PA. Experiência realizada a 25 °C, $V_{\text{adsorvato}} = 50 \text{ mL}$, $m_{\text{HCS-PA}} \approx 0,5 \text{ g}$ e, $I = 1 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ e, $[As]_0 = 26,56 \text{ } \mu\text{g As/L}$ e $[Na]_0 = 23,54 \text{ mg Na/L}$. Outro ensaio foi realizado sem haver controlo da I tendo-se usado $[As]_0 = 44,34 \text{ } \mu\text{g As/L}$ e $[Na]_0 = 0,13 \text{ mg Na/L}$	72
Figura 6.18 - Variação de $[As]/[As]_0$ e $[Na]/[Na]_0$ com o tempo para o material HCS-Al. Experiência realizada a 25 °C, $V_{\text{adsorvato}} = 50 \text{ mL}$, $m_{\text{HCS-Al}} \approx 0,5 \text{ g}$ e, $I = 1 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ e, $[As]_0 = 37,61 \text{ } \mu\text{g As/L}$ e $[Na]_0 = 25,11 \text{ mg Na/L}$. Outro ensaio foi realizado sem haver controlo da I tendo-se usado $[As]_0 = 131,3 \text{ } \mu\text{g As/L}$ e $[Na]_0 = 0,3 \text{ mg Na/L}$	74
Figura 6.19 - Variação de pH sofrida pelas amostras antes e após estarem em contacto com o material HCS-Al. Monitorização do pH no ensaio com I constante e, no ensaio cujo I não é constante.	75
Figura 6.20 - Variação da $[As]/[As]_0$ e $[Na]/[Na]_0$ com o tempo para o material HCS-Ca. Experiência realizada a 25 °C, $V_{\text{adsorvato}} = 50 \text{ mL}$, $m_{\text{HCS-Ca}} \approx 0,5 \text{ g}$ e, $I = 1 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ e, $[As]_0 = 172,2 \text{ } \mu\text{g As/L}$ e $[Na]_0 = 25,88 \text{ mg Na/L}$. Outro ensaio foi realizado sem haver controlo da I tendo-se usado $[As]_0 = 147,7 \text{ } \mu\text{g As/L}$ e $[Na]_0 < 0,5 \text{ mg Na/L}$	77
Figura 6.21 - Variação de pH sofrida pelas amostras antes e após estarem em contacto com o material HCS-Ca. Monitorização do pH no ensaio com I constante e, no ensaio cujo I não é constante.	78
Figura 6.22 - Variação do pH em função do tempo de envelhecimento das amostras de arsenato de alumínio	81
Figura 6.23 – Espectro FTIR das amostras de arsenato de alumínio com 12 dias de envelhecimento	82

Figura 6.24 – Difractograma de raio-X das amostras de arsenato de alumínio (35 dias de envelhecimento).....	83
Figura 6.25 - Espectro FTIR da amostra 4 com 12 e 63 dias de envelhecimento	84
Figura 6.26 - DRX da amostra 4 com diferentes tempos de envelhecimento (35, 63 e 180 dias)	85
Figura 6.27 - TGA da amostra 4 com 63 dias de envelhecimento	86
Figura 6.28 - Imagem SEM da amostra 4 ampliada 50x	88
Figura 6.29 - Imagem SEM da fracção rugosa da amostra 4 ampliada 1500x e, EDS dessa zona	89
Figura 6.30 - Imagem de SEM da fracção vítrea da amostra 4 ampliada 1500x e, EDS dessa zona.....	89
Figura 6.31 - Imagem de SEM da amostra 4: fracção rugosa (à esquerda) e, mapa de distribuição dos elementos alumínio (Al), arsénio (As) e nitrogénio (N) (à direita)	90
Figura 6.32 - Imagens TEM da amostra 4. À esquerda: solução-mãe, ao centro: suspensão da amostra em etanol, à direita: difracção de electrões da imagem do centro.	92
Figura 6.33 - Espectro FTIR de hidrogenoarsenatos de estrôncio	93
Figura 6.34 - TGA da mistura de hidrogenoarsenatos de estrôncio	94
Figura 6.35 - Difractograma de raio-X da amostra que contem hidrogenoarsenatos de estrôncio	94
Figura 6.36 - Estrutura da fase sólida identificada por cristal único com a fórmula $\text{SrHAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	96
Figura 6.37 - Imagem SEM da mistura de hidrogenoarsenatos de estrôncio, à esquerda ampliada 45x, à direita ampliada 6000x.....	97
Figura 6.38 – Imagem SEM das agulhas de hidrogenoarsenato de estrôncio di-hidratado ampliada 10000x (à esquerda) e, à direita EDS da zona identificada	97
Figura 6.39 - Imagem SEM do $\text{SrHAsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, à esquerda ampliada 8000x e, à direita EDS da zona seleccionada.....	98
Figura 6.40 - Imagem de TEM da amostra que contém hidrogenoarsenatos de estrôncio cuja amostra do sólido foi colocada em etanol e preparada uma suspensão. À esquerda: imagem de um aglomerado de cristais, ao centro: difracção de electrões da imagem à esquerda, à direita vê-se o <i>dark field</i> da imagem à esquerda.	99
Figura 6.41 - Imagem TEM da água-mãe onde se formaram os hidrogenoarsenatos de estrôncio	100

Figura 6.42 - Espectro FTIR da mistura $\text{SrHAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Sr}_5(\text{AsO}_4)_3\text{Cl}$	101
Figura 6.43 - TGA da mistura $\text{SrHAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Sr}_5(\text{AsO}_4)_3\text{Cl}$	101
Figura 6.44 - Difractograma de raio-X da mistura $\text{SrHAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Sr}_5(\text{AsO}_4)_3\text{Cl}$...	102
Figura 6.45- Imagens SEM: à esquerda, hidrogenoarsenato de estrôncio di-hidratado e, arsenato e cloreto de estrôncio (ampliação 50x); ao centro, ampliação de 450x; à direita verifica-se uma ampliação dos aglomerados observados na imagem ao centro (ampliação 6000x).....	103
Figura 6.46 - Imagem SEM da fracção que contém apenas agulhas (hidrogenoarsenato de estrôncio di-hidratado), à esquerda ampliada 4500x e, à direita EDS da zona seleccionada.....	104
Figura 6.47 - Imagem SEM dos aglomerados (arsenato e cloreto de estrôncio), à esquerda ampliada 10000x e, à direita EDS da zona seleccionada.....	104
Figura 6.48 - Imagem TEM da amostra que contém $\text{Sr}_5(\text{AsO}_4)_3\text{Cl}$ e $\text{SrHAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ cuja amostra foi recolhida directamente da água-mãe onde ocorreu a síntese. À esquerda e ao centro, imagens ampliadas 20000x, à direita difracção de electrões da imagem ao centro.	105
Figura 6.49 - Imagem TEM da amostra que contém $\text{Sr}_5(\text{AsO}_4)_3\text{Cl}$ e $\text{SrHAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ cuja amostra do sólido foi colocada em etanol, preparada uma suspensão e feita a imagem. À esquerda, imagem ampliada 50000x, ao centro, difracção de electrões da imagem anterior e, à direita <i>dark field</i> da imagem à esquerda.	106

Nomenclatura

Arsénio(III) – arsenito

Arsénio(V) – arsenato

a_w – actividade da água

BET – isotérmica de adsorção em multicamadas de Brunauer-Emmett-Teller

DL – Decreto-Lei

DMA – ácido dimetilarsínico

DRX – difracção de raio-X

DSC – calorimetria diferencial de varrimento

FTIR – Espectroscopia de infra-vermelho com transformada de Fourier

HCS – híbrido de celulose/sílica

HCS-Al – híbrido celulose/sílica-alumina

HCS-Ca – híbrido celulose/sílica-carbonato de cálcio

HCS-PA – híbrido celulose/sílica-propilamina

HOI – híbrido orgânico/inorgânico

HRE – humidade relativa de equilíbrio

I – força iónica

ICP-MS – espectrómetro de massa acoplado a uma fonte indutiva de plasma

MAS – rotação de ângulo mágico

MMA – ácido monometilarsínico

N_2 – nitrogénio

OEt – grupos etóxido

OMS – Organização Mundial de Saúde

ppb – partes por bilião (ppb = $\mu\text{g/L}$)

ppm – partes por milhão (ppm = mg/L)

Ref. – referência

RMN – ressonância magnética nuclear

S – área específica

S_{BET} – área superficial BET

TEAP – 3-aminopropiltriethoxissilano

TEOS – tetraetoxissilano - $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$

TGA – análise termogravimétrica

t_{gel} – tempo de gelificação

1 Introdução

O arsénio é um elemento químico que existe na crosta terrestre com alguma abundância podendo estar presente em solos, ar e água. As circunstâncias a que as rochas estão sujeitas permitem, em algumas condições, que minerais que contenham este elemento químico o libertem e, assim este possa mobilizar-se para a atmosfera e, para aquíferos subterrâneos e superficiais e deste modo entrar na cadeia alimentar.

A presença de arsénio no solo, na água e no ar coloca em risco a saúde pública, pois a curto, médio ou a longo prazo, dependendo da concentração, tempo de exposição e património genético do indivíduo, provoca algumas patologias, tais como, náuseas, demência, alucinações, doenças cardiovasculares, diminuição da capacidade reprodutiva, e cancro variados (bexiga, pele, pulmão, próstata).

A Organização Mundial de Saúde (OMS) estipulou o limite máximo admissível de arsénio nas águas potáveis para o valor actual de 10 µg As/L. Têm-se vindo a desenvolver diversas tecnologias susceptíveis de purificar águas, nomeadamente, removendo ou diminuindo a concentração de diversos elementos químicos tóxicos para o ser humano como é o caso do chumbo, cádmio e arsénio. A técnica de remoção de arsénio mais promissora, sob o ponto de vista económico, é a sorção, pois o arsénio fica retido num suporte. O adsorvente é recuperado e reutilizado na mesma função durante um determinado período de tempo.

Diversos materiais têm vindo a ser testados na sorção do arsénio no entanto, aqueles que despertam mais interesse são os materiais derivados de recursos renováveis precisamente pela facilidade na obtenção dos mesmos quer a nível de disponibilidade como de preço.

A celulose é o homopolímero mais abundante na natureza no entanto, apresenta características hidrofílicas e, por esse motivo tem que ser submetida a um processo que a torne mais hidrofóbica para poder ser usada como material de sorção. O método de síntese que permite alterar a superfície hidrofílica da celulose é o método sol-gel. A utilização deste método permite formar *in situ* uma rede tridimensional de um material inorgânico, normalmente sílica, capaz de tornar o material formado – híbrido celulose/sílica mais hidrofóbico que a celulose.

Aquando da formação da rede tridimensional de sílica pelo método sol-gel é possível introduzir alguns iões de interesse particular, neste caso, iões com capacidade de criar ligações fortes com o arsénio que, poderão ser determinantes no processo de sorção.

A remoção do arsénio das águas não é um processo fácil e os numerosos estudos que se encontram na literatura, mostram a grande dificuldade que ainda existe em baixar a concentração total de arsénio nas águas, para utilização humana, para os níveis propostos pela OMS^[1]. Há poucos elementos químicos que formam compostos com arsénio pouco solúveis e que permitam a sua utilização na remediação ambiental. Os poucos que se conhecem actualmente não se puderam utilizar devido às implicações na saúde pública que poderiam ter. O ião arsénio(V) apesar da elevada semelhança com a química dos fosfatos prefere formar ligações químicas com iões com raio iónico próximo de $1,2 \times 10^{-10}$ m como é o caso do chumbo. Vários iões têm vindo a ser estudados com o objectivo de indagar que arsénio(V) apresenta baixa solubilidade e, assim saber-se-ia qual o ião que se deveria colocar num material para poder promover a sorção do arsénio.

Assim, numa primeira fase, o objectivo deste trabalho centrou-se na síntese de materiais híbridos orgânico/inorgânico à base de celulose capazes de serem utilizados na remoção do arsénio por mecanismos de sorção. Materiais híbridos orgânicos/inorgânicos têm sido testados para a remoção de arsénio das águas^[2-3]. A carga superficial dos materiais foi alterada de forma a permitir a ligação do arsénio(V) à superfície do material híbrido por adição de propilamina, alumina e carbonato de cálcio. Os modelos teóricos que permitiriam modelar o comportamento do híbrido estão descritos no capítulo 4. Contudo, devido à reduzida quantidade de arsénio removida pelos materiais híbridos não foi viável a sua utilização. Numa segunda fase, objectivava-se estudar materiais que, com o ião arsénio(V), originassem a formação de fases sólidas pouco solúveis. Estudou-se a formação de fases sólidas contendo alumínio e estrôncio tendo-se constatado a elevada solubilidade destes compostos para fins de remediação ambiental. Estes resultados mostram que a utilização de alumínio ou estrôncio em materiais híbridos celulose/sílica não será favorável na remoção e imobilização de arsénio na forma de arsénio(V) no meio ambiente.

A tese encontra-se organizada por capítulos. No capítulo 2 pode ler-se uma breve revisão bibliográfica relativa ao arsénio e, no capítulo 3 a revisão bibliográfica da

celulose como constituinte dos materiais híbridos. Tal como já foi referido, no capítulo 4 contém informação relativa ao mecanismo de sorção, nomeadamente modelos teóricos capazes de modelar o comportamento de materiais híbridos. O capítulo 5 contém a descrição das sínteses de materiais híbridos celulose/sílica e das fases sólidas contendo alumínio e estrôncio. Também são descritos os procedimentos experimentais seguidos para testar a capacidade de remoção do arsénio pelos materiais híbridos. Ainda neste capítulo é possível observar as características dos equipamentos utilizados na caracterização dos materiais híbridos celulose/sílica, das fases sólidas contendo alumínio e estrôncio bem como, das soluções onde as mesmas se formaram. O capítulo 6 contém a apresentação e discussão dos resultados obtidos, nomeadamente, caracterização dos materiais híbridos, resultados relativos à sorção do arsénio nos materiais híbridos sintetizados e, caracterização das fases sólidas que continham alumínio e estrôncio. No capítulo seguinte encontram-se indicações de trabalho futuro e, por último, no capítulo 8, estão mencionadas as conclusões obtidas a partir da realização deste trabalho.

2 Arsénio

O arsénio é um elemento químico que pode ser encontrado nos solos, ar e água em ambas as formas orgânica e inorgânica. A abundância com que é encontrado depende do local a considerar assim, é o vigésimo elemento mais abundante na crosta terrestre, décimo quarto mais abundante na água do mar e, décimo segundo elemento mais abundante no corpo humano^[4]. De acordo com Mandal *et al*^[4] o arsénio encontra-se distribuído equitativamente por toda a crosta terrestre, solo, sedimentos, água e ar, cuja concentração varia entre 1,5-3 mg As/kg.

Na história, o arsénio ficou conhecido pela sua utilização como princípio activo na terapêutica de diversas patologias, nomeadamente, psoríase, eczema, malária, febre reumática, asma, anemia, leucemia, sífilis e, também foram encontrados registos da sua utilização como estimulante do apetite. A descoberta da penicilina nos anos 40 permitiu substituir algumas substâncias activas à base de arsénio por esta nova droga e, desta forma cessar a utilização do arsénio como componente dos medicamentos nos anos 70 constatando-se a toxicidade para o ser humano^[5]. O consumo humano de arsénio está na origem de vários tipos de doenças cancerígenas que podem surgir na pele, bexiga, pulmão, próstata e cavidade bucal^[6-7] podendo também advir outras consequências, tais como diminuição da capacidade reprodutiva, náuseas, doenças cardiovasculares, esofagites, gastrites, cirrose, e, em casos extremos, alucinações e demência^[4, 8].

Apesar de parecer antagónico, o arsénio continua a ser empregado como conservante da madeira e também faz parte da constituição de diversos detergentes e ligas metálicas. O fabrico de pesticidas que contenham arsénio ainda é viável^[9] no entanto, pelo menos o arsenato de chumbo, vulgarmente usado como insecticida deixou de ser comercializado a partir de 2002 contudo, poderá ainda hoje estar a ser utilizado. A utilização de pesticidas em solos pode afectar a qualidade dos produtos agrícolas cultivados bem como as águas superficiais e subterrâneas e, consequentemente colocar em risco a saúde dos humanos, animais e plantas. Alguns autores defendem que o arsénio é um elemento tóxico para os animais no entanto, para algumas plantas é um elemento essencial desde que se encontre em concentrações vestigiais^[10-11] mas nenhum autor refere qual o metabolismo celular que utiliza o arsénio como micronutriente.

Quando os solos ou a água estão contaminados por arsénio, as plantas assimilam-no e acumulam-no preferencialmente nas raízes e nas folhas mais velhas^[12]. Contudo, a quantidade de arsénio na planta depende da quantidade a que foi exposta^[4] podendo variar dependendo da imobilização dos iões arsénio(V) no solo por compostos de ferro e alumínio que limita a disponibilidade do arsénio para a planta. Algumas plantas específicas têm a capacidade de hiper-acumular elevadas quantidades de arsénio (superiores a 1000 mg As/kg)^[13].

Nem todos os seres vivos são capazes de sobreviver em solos que contenham elevadas quantidades de arsénio, uma das poucas excepções é a minhoca, que é capaz de habitar solos com estas características^[14].

O Homem está no topo da cadeia alimentar e, conseqüentemente é o ser mais afectado pela contaminação do arsénio uma vez que ingere alimentos e água que podem estar contaminados. Os valores típicos de arsénio no corpo humano rondam 0,018 g; no entanto, a dose diária de arsénio consumida pelo Homem varia entre 0,04 e 1,4 mg. A ingestão de quantidades de arsénio superiores a 5 mg podem ser tóxicas e, a partir de 50 mg já podem ser letais^[15]. O tempo de exposição bem como a concentração do arsénio são factores que influenciam a toxicidade. Estes valores não são taxativos pois o que é válido para um ser Humano com um património genético poderá não ser válido para outro ser humano com património genético diferente. Assim, hoje pensa-se que a toxicidade do arsénio bem como de outros elementos químicos tóxicos depende essencialmente do património genético de cada população^[16].

O arsénio pode entrar no organismo dos animais através de três vias distintas: inalação de ar, ingestão de alimentos e água e, através da absorção pela pele^[6]. A toxicidade do arsénio depende, sobretudo do seu estado de oxidação (-3, -1, 0, +3, ou +5) no entanto, verifica-se que os derivados inorgânicos de arsénio são mais tóxicos que os orgânicos e, o arsénio(III) é mais tóxico que o arsénio(V). Arsano (AsH_3), loelingite (FeAs_2), arsénio elementar (As), trióxido de arsénio (As_2O_3) e pentóxido de arsénio (As_2O_5) são exemplos de compostos que apresentam, respectivamente, o arsénio no estado de oxidação -3, -1, 0, +3 e +5.

O arsénio(V) surge em solos sob condições oxidantes^[17-18] já o arsénio(III), encontra-se principalmente em locais onde hajam ambientes redutores, tais como, solos saturados de água ou ainda em solos com elevada quantidade de matéria orgânica^[19]. A inter-

conversão do arsénio(III) em arsénio(V) ocorre através de reacções de oxidação-redução. Relativamente à mobilidade e toxicidade, o arsénio(III) apresenta valores mais elevados que o arsénio(V). Para além das formas inorgânicas, o arsénio também pode ocorrer nas formas orgânicas, arsénio orgânico e, é menos tóxico que o arsénio inorgânico. O arsénio orgânico forma-se a partir do arsénio inorgânico. O processo de conversão designa-se biometilação pois há intervenção de microrganismos (bactérias ou fungos)^[20].

A existência de elevadas concentrações de arsénio deve-se sobretudo a fontes naturais de arsénio e fontes antrópicas. Há autores que consideram os alimentos (cereais, vegetais, carne) e bebidas (leite, sumos de fruta) como fontes de arsénio desde que, as culturas cultivadas em solos contaminados e/ou regados com águas contendo elevada concentração de arsénio tenham sido ingeridos pelos humanos ou por animais que, posteriormente, entrarão de alguma forma na cadeia alimentar do Homem^[4].

Consideram-se fontes naturais de arsénio os solos, sedimentos, rochas, a actividade geotérmica e a actividade vulcânica. O que há de comum em qualquer uma das fontes naturais enumeradas anteriormente é a presença de minerais que contêm arsénio na sua composição. Apesar de existirem algumas centenas de minerais que têm arsénio^[21] aqueles que apresentam maior percentagem deste elemento são: arsenopirite (FeAsS), realgar (AsS), auripigmento (As_2S_3), loellingite (FeAs_2), nicolite (NiAs), cobaltite (CoAsS), tenantite ($\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$) e enargite (Cu_3AsS_4)^[22-23]. Na atmosfera o arsénio encontra-se adsorvido em partículas que são expelidas através dos vulcões ou como consequência de incêndios florestais ou ainda em aerossóis dispersos através da água ou ar^[20].

As fontes antrópicas que têm maior relevância são: agricultura, indústria e actividades mineiras^[22]. A combustão de petróleo, fundição de metais (cobre, níquel, chumbo, zinco)^[20, 23], combustão de madeiras tratadas com conservantes com arsénio e o recurso a pesticidas na prática da agricultura são alguns exemplos dessas actividades capazes de provocar o aumento da concentração de arsénio em determinadas regiões geográficas. Convém referir que as regiões limítrofes onde são praticadas as actividades definidas como fontes antrópicas apresentam elevadas concentrações de arsénio. Por exemplo, zonas próximas de actividades mineiras, mesmo que desactivadas, podem conter

elevados níveis de arsénio no solo devendo-se sobretudo às águas de drenagem das minas e, aos resíduos provenientes destas que, normalmente também são ácidos.

Em Portugal, os solos contaminados podem apresentar concentração de arsénio que varia entre 1-18 mg As/kg^[24]. Os elevados valores de concentração devem-se sobretudo à proximidade do local de colheita da amostra com uma zona de actividade mineira. Vários são os exemplos de minas abandonadas à muito ou pouco tempo ou mesmo que ainda se encontram activas e, que são detectados elevados níveis de arsénio quer nos solos quer nas águas. Em Portugal, a zona da faixa piritosa ibérica é caracterizada por conter elevadas quantidades do minério arsenopirite (FeAsS) e, é nessa faixa que se situam algumas das minas mais conhecidas por conterem elevadas concentrações de arsénio nos solos e sedimentos, são elas mina de São Domingos, Aljustrel e Caveira. No entanto, em diferentes zonas de Portugal continental são identificados outros focos de contaminação de arsénio pela actividade mineira são eles nas Talhadas^[25] (proximidade com a mina do Braçal), Castromil^[26], Cova dos Mouros^[27], Vila Real^[28], Lousal^[29] e Alqueva^[30].

2.1 Águas contaminadas

Desde cedo a humanidade preocupou-se em controlar a quantidade de arsénio permitida nas águas destinadas ao consumo humano tendo sido publicadas normas que regulavam essa quantidade pela Organização Mundial da Saúde (OMS) em 1958 que estabeleciam a concentração máxima admissível de arsénio em 0,20 mg As/L. A OMS efectuou inúmeras revisões ao valor tido como orientação para a quantidade de arsénio máxima admissível e, declarou em 1993 que a orientação provisória de arsénio se fixava em 0,01 mg As/L.

Alguns países tais como, Bangladesh, China, Mongólia, Índia e Canadá não cumprem a nova directriz da OMS dado ser quase impossível reduzir os actuais níveis de arsénio para 10 µg As/L. Os primeiros quatro países mantêm o limite anterior estabelecido pela OMS (50 µg As/L) enquanto o Canadá estipulou 25 µg As/L como sendo o limite legal de arsénio no país.

Portugal acatou a directriz da OMS emitindo o Decreto-Lei (DL) n.º 306/2007 de 27 de Agosto^[31] que regulamenta os valores paramétricos, frequência de amostragem e a comunicação do incumprimento dos valores paramétricos das águas destinadas ao consumo humano. Este DL estabelece o limite legal de arsénio admissível na água potável estando o valor fixado em 10 µg As/L (0,01 mg As/L). Segundo o relatório anual do sector de águas e resíduos, em 2009 a situação não era muito alarmante no entanto, foram verificadas situações pontuais de níveis de arsénio superiores ao limite legal admissível nas águas destinadas ao consumo humano, nomeadamente, nos distritos de Évora, Portalegre e Santarém. Num universo de 30000 amostras analisadas apenas 14 registaram incumprimento nos parâmetros obrigatórios arsénio, brometos e/ou *Escherichia coli*^[32].

A contaminação das águas naturais por arsénio é um problema mundial e, não apenas de meia dúzia de países até porque alguns dos maiores dilemas é ter acesso à informação das áreas afectadas, os efeitos que se sentirão a longo prazo pela exposição prolongada ao arsénio e, qual a dose máxima tolerada pelo organismo.

2.1.1 Espécies em solução

A água é uma matriz complexa, no entanto, é mais homogénea que o solo por isso, torna-se mais simples proceder à especiação de um determinado elemento. A especiação consiste na determinação da concentração das várias formas físico-químicas, isto é, o somatório das concentrações das diversas formas traduz a concentração total desse elemento químico. Podem ser incluídas nas formas físico-químicas do arsénio a matéria particulada e as formas dissolvidas, tais como, espécies inorgânicas, espécies orgânicas e o arsénio adsorvido numa variedade de partículas coloidais^[33]. A informação da concentração de cada espécie é fundamental uma vez que as propriedades físicas e químicas de cada espécie são peculiares pelo que, o seu comportamento no meio ambiente ou no corpo humano pode ser distinto.

Hoje sabe-se que a toxicidade, o transporte e biodisponibilidade difere de espécie para espécie assim, se apenas se conhecer a concentração total de arsénio, nada se pode concluir acerca do contributo de cada espécie^[34].

A determinação das diferentes espécies bem como as respectivas concentrações implica utilizar métodos analíticos capazes de diferenciar as diversas formas. Na determinação da especiação do arsénio em diversas matrizes, tais como, água, alimentos, sedimentos e materiais biológicos^[35] são usados vários métodos dos quais se destaca a prevalência no uso de um método que permite que ocorra formação de hidretos estando este sistema acoplado a um espectrómetro de absorção atômica (FI-HG-AAS) e, o ICP-MS que consiste num espectrómetro de massa acoplado a uma fonte indutiva de plasma. As diferentes técnicas de especiação de arsénio apresentam vantagens e desvantagens no entanto, convém referir que, na utilização do ICP-MS a concentração de cloro na solução pode interferir na quantificação do arsénio pelo que, se o equipamento dispuser de uma membrana que faça a separação gás-líquido permite minimizar a introdução de cloretos logo remove o sinal residual de cloro e, assim favorece a quantificação exacta de ^{75}As ^[36-37].

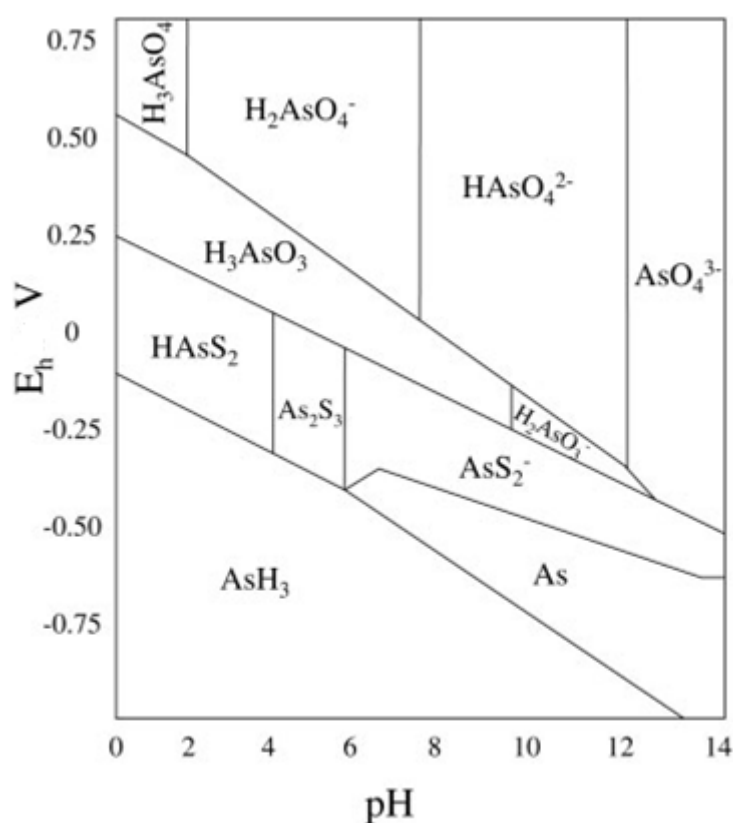


Figura 2.1 - Diagrama Eh-pH para o sistema As-O₂-S-H₂O (adaptado da Ref. ^[23])

Nos sistemas aquosos o arsénio comporta-se como um anião. Em águas aeróbias, a pH extremamente baixo (<2) o ácido arsénico predomina, sendo substituído pelo H_2AsO_4^- e HAsO_4^{2-} quando o pH está dentro do intervalo 2-12. O ácido arsenioso (H_3AsO_3)

surge a pH baixo e quando estamos perante ambientes redutores, porém é substituído por H_2AsO_3^- quando o pH aumenta. A espécie AsO_4^{3-} apenas surge quando o pH excede o valor 12 (Figura 2.1).

A presença de sulfuretos simultaneamente com baixos valores de pH permite a formação da espécie HAsS_2 e, a formação de arsano, derivados de arsano e, os metais de arsénio (unicamente se se verificar condições de redução extremas). Uma vez que o arsénio forma aniões em solução, não há a possibilidade de formar complexos com aniões simples como Cl^- e SO_4^{2-} contudo, os complexos aniônicos de arsénio que se formam têm como ligando a água. O arsénio forma ligações com compostos orgânicos que contenham enxofre, nitrogénio e carbono. O arsénio(III) reage com grupos enxofre e sulfídricos tais como os que existem na cisteína, proteínas e enzimas, mas não reage com grupos amina ou com componentes orgânicos que contenham nitrogénio no estado reduzido. Contrariamente, o arsénio(V) reage com grupos que contenham o nitrogénio no estado reduzido tais como aminas, embora não reaja com grupos sulfídricos. As formas orgânicas de arsénio tanto podem apresentar número de oxidação +3 como +5^[33].

Espécies inorgânicas

As duas formas mais comuns de arsénio inorgânico em solução e em águas naturais são, respectivamente, arsénio(III) (AsO_3^{3-}) e arsénio(V) (AsO_4^{3-}). Ambas as espécies hidrolisam-se em diferentes graus o que torna a sua química mais complexa (Figura 2.2).

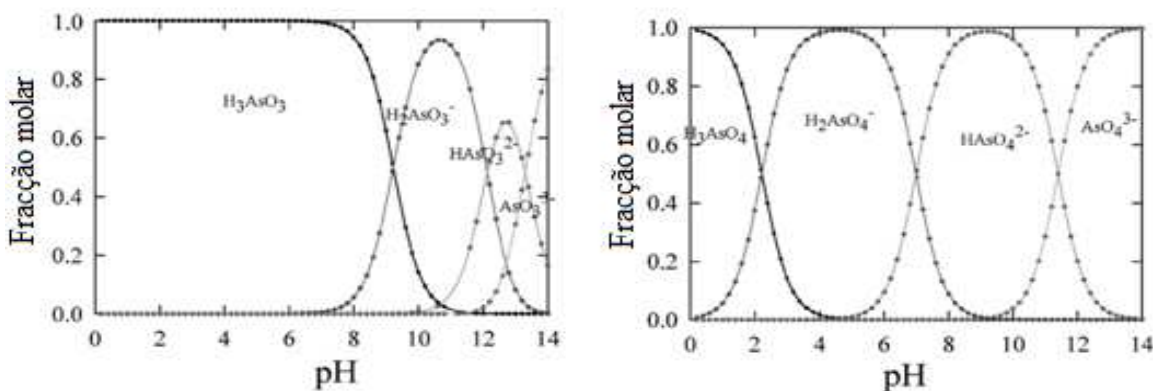


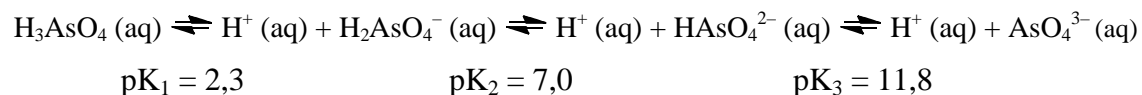
Figura 2.2 - Distribuição do arsénio(III) e arsénio(V) em função do pH (adaptado da Ref. ^[38])

Tendo em conta a Figura 2.2 pode-se escrever o conjunto das seguintes reacções para o arsénio(III):



em que o $\text{pK}_1 = 9,2$ implicando que, para muitas soluções, a espécie dominante é H_3AsO_3 e, para pH elevado (≥ 9) a espécie dominante é H_2AsO_3^- .

Em relação ao arsénio(V), as reacções envolvidas são:



Nas soluções ácidas, as espécies dominantes são H_3AsO_4 e H_2AsO_4^- e, nas soluções alcalinas a espécie dominante é HAsO_4^{2-} . As espécies que apresentam carga negativa adsorvem fortemente nas superfícies de adsorventes com carga positiva. As superfícies sólidas em condições ácidas apresentam elevado número de cargas positivas e, em soluções alcalinas têm elevado número de cargas negativas^[39].

Arsénio orgânico

A metilação do arsénio por fungos foi observada pela primeira vez em 1815^[40]. A metilação do arsénio permite obter ácido monometilarsínico (MMA) e ácido dimetilarsínico (DMA) que, são compostos orgânicos de arsénio com reduzida toxicidade. A metilação ocorre naturalmente no meio ambiente, na fauna, flora e no interior corpo humano (no fígado o arsénio é metabolizado com produção de MMA e DMA que são compostos menos reactivos e mais rapidamente excretados por via renal). No meio ambiente há alguns microrganismos^[41] responsáveis pela metilação do arsénio inorgânico.

2.2 Solubilidade e mobilidade

Em condições aeróbias, o arsénio(V) é termodinamicamente mais estável que o arsénio(III) porém a sua mobilidade é comparativamente mais baixa que a outra forma

inorgânica uma vez que pode ser adsorvido por minerais de argila, matéria orgânica, carbonatos e fosfatos, óxidos e hidróxidos de ferro, alumínio e manganês^[42].

Em condições anaeróbias, o arsénio(III) é predominante e, como não é muito adsorvido pelas fases sólidas é mais móvel.

A mobilidade do arsénio define a interacção da fase aquosa com diferentes fases minerais nos sedimentos em diversas condições de oxidação-redução. O mecanismo de libertação do arsénio e sua mobilização nas águas tem sido alvo de discussão na qual argumentam-se estas três hipóteses:

- a) libertação do arsénio por oxidação da arsenopirite,
- b) dissolução redutora de hidróxidos de ferro com libertação do arsénio sorvido e,
- c) troca aniónica do arsénio adsorvido com o fosfato proveniente de fertilizantes^[12, 20].

2.3 Métodos de remoção

Quando é detectado arsénio na água usada para consumo humano têm que ser tomadas medidas preventivas, nomeadamente, procurar uma nova fonte de água segura (mitigação) ou remover o arsénio presente na água (remediação). Muitas vezes é impensável recorrer a uma origem alternativa de água potável pois, ou não existe, ou é economicamente inviável pelo que a alternativa é remover o arsénio de forma eficaz.

Os métodos de remoção do arsénio baseiam-se na imobilização desse elemento químico^[43]. Assim, as técnicas mais usadas na remoção do arsénio têm em conta os seguintes princípios básicos da química^[44-45]:

- Precipitação/co-precipitação – vulgarmente são adicionados coagulantes às soluções contendo arsénio dissolvido podendo assim, alterar as propriedades físico-químicas das partículas coloidais e, como consequência verifica-se a formação de agregados que precipitam devido à baixa solubilidade permitindo assim, serem removidos por sedimentação e/ou filtração. Os agentes coagulantes mais usados são: sais de ferro (sulfato de ferro(II) e sulfato de ferro(III)), sulfato de alumínio, cloreto de ferro(III) e cal. A utilização desta técnica de remoção de arsénio é mais eficaz na remoção do arsénio(V) que no arsénio(III).

- Adsorção e permuta iónica – a matéria particulada contém locais de sorção na superfície capazes de atrair o arsénio. Há autores que defendem que essas partículas para se ligarem ao arsénio têm que ter na sua composição ferro e flocos de hidróxido de alumínio. A troca iónica diferencia-se da adsorção dado que é um tipo de adsorção específico que envolve substituição reversível de um ião adsorvido por um ião dissolvido. Os adsorventes mais usados são: carvão activado, alumina activada, hidróxido de ferro(III) granular, grânulos de cobre-zinco, dióxido de manganês, areia revestida por óxidos de ferro(III) e sais de ferro^[22, 44, 46]. A selecção do adsorvente deve respeitar alguns critérios, nomeadamente, ter em conta o potencial de reutilização e, a finalidade que se vai dar aos contaminantes nele contidos. Muita investigação tem sido desenvolvida com a finalidade de encontrar novos adsorventes cuja relação custo-eficácia seja melhorada. Assim, têm sido testadas novas superfícies adsorventes que incorporam sulfato de alumínio, zeólitos, rochas vulcânicas, dióxido de titânio, fungos, jacintos de água, substratos lenhocelulósicos, hidrotalcite e, mais recentemente polímeros híbridos orgânico/inorgânico à base de óxido de ferro(III) hidratado e, lenhina^[2-3, 22, 44, 47-49]. A utilização da sorção pressupõe que o adsorvente apresenta tamanho de poros superior ao tamanho molecular do adsorvato que, neste caso, é o arsénio(V) (~ 1 nm)^[50].

- Exclusão física – esta técnica recorre ao uso de membranas sintéticas que, apesar de serem permeáveis são muito selectivas actuando como filtro molecular para o arsénio dissolvido bem como para alguma matéria particulada.

- Remoções por processos biológicos – podem ser utilizadas plantas hiper-acumuladoras de arsénio actuando como fito filtros ou ainda bactérias uma vez que estas catalisam alguns dos processos anteriormente descritos.

- Reacções de oxidação-redução – através deste tipo de reacções não se promove a remoção de arsénio da água no entanto, estas reacções são imprescindíveis para optimizar os processos de remoção isto é, a oxidação do arsénio(III) a arsénio(V) favorece a posterior remoção dado que, este último composto é o mais fácil de remover.

Estes princípios básicos são usados para remover arsénio mas também podem ser cumulativamente usados na remoção de outros compostos indesejáveis na água, tais como, fluoretos, nitratos, ferro e manganês, bem como melhorar algumas características da água (cor, turvação, odor, dureza)^[45].

3 A celulose nos materiais híbridos

A madeira é um material lenhocelulósico que apresenta na sua composição lenhina (20-30 %), hemiceluloses (20-30 %), fibras de celulose (40-50 %), compostos extractáveis de baixo peso molecular (1-5 %) e cinzas ($< 1\%$)^[51]. As quantidades de cada componente variam de acordo com o tipo de árvore (folhosas ou resinosas).

O estudo da ultra estrutura da madeira permite distinguir um esqueleto maioritariamente constituído por celulose que se encontra envolvido por outras substâncias que funcionam como matriz (hemiceluloses) e agente aglutinante (lenhina).

A parede celular é constituída por várias camadas, nomeadamente, parede primária (*P*), lúmen (*L*) e parede secundária (*S*) que se encontra dividida em três camadas (*S1*-externa, *S2*- média, *S3*- interna). Na Figura 3.1 também é possível verificar a presença de um constituinte que rodeia as células – lamela média (*LM*) – desempenhando a função de união das células adjacentes^[52].

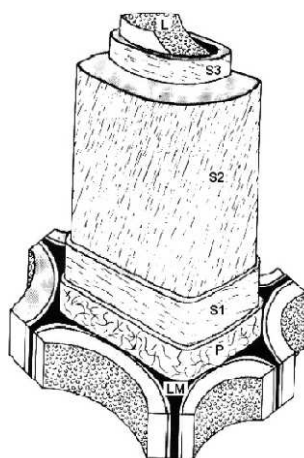


Figura 3.1 - Representação esquemática de uma célula vegetal (*L*- lúmen, *S3*-parede secundária interna, *S2*-parede secundária média, *S1*-parede secundária externa, *P*- parede primária e, *LM*- lamela média)^[52]

A lamela média quando se forma é maioritariamente constituída por substâncias pépticas porém, com o passar do tempo torna-se altamente lenhificada. A parede primária é constituída por celulose, hemiceluloses, pectina e proteínas mas, encontra-se completamente embebida em lenhina. A parede secundária caracteriza-se por conter microfibrilas orientadas com diferentes ângulos microfibrilares e com diferentes

quantidades de celulose, lenhina e hemiceluloses. O lúmen circunscreve a superfície interna da parede celular de todas as resinosas e, de algumas folhosas^[51].

A lenhina sintetizada pela planta é uma substância macromolecular reticulada que se deposita na parede celular das fibras vegetais. A unidade estrutural básica da lenhina é o fenilpropano que provém da biossíntese dos precursores da lenhina, designadamente derivados do álcool cinamílico: álcool p-cumarílico, coniferílico e sinapílico^[53]. Estes derivados apresentam-se na forma de radicais fenoxilo podendo encontrar-se diversas estruturas de ressonância que, ao reagirem, polimerizam e dão origem à estrutura macromolecular reticulada da lenhina.

As hemiceluloses pertencem a um grupo de polissacarídeos heterogéneo que se forma por rotas biossintéticas diferentes das da celulose, por isso, são designadas por polissacarídeos não celulósicos. São heteropolissacarídeos uma vez que são constituídas por diferentes polissacarídeos. Estas podem funcionar como material de suporte na parede celular.

Os compostos extractáveis são componentes da madeira que representam uma fracção minoritária. Estes são constituintes não estruturais da madeira, têm baixo peso molecular e são exclusivamente compostos extracelulares.

A celulose é o homopolímero linear mais abundante na natureza apresentando-se como um componente com função estrutural nas plantas. Em 1893, o químico francês Anselme Payen^[54] demonstrou que as fibras de celulose poderiam ser isoladas por tratamento com ácido nítrico.

3.1 Celulose

A celulose é constituída por unidades β -D-anidroglicopirranose que se unem por ligações glicosídicas do tipo $\beta(1\rightarrow4)$. A estrutura apresenta conformação em cadeira encontrando-se os substituintes HO-2, HO-3 e CH₂OH orientados no plano equatorial^[51]. Na Figura 3.2 é possível observar a estrutura linear da celulose, o elevado número de grupos hidroxilo e, a ocorrência de ligações de hidrogénio intra e intermoleculares. Devido ao elevado número de ligações de hidrogénio os grupos

hidroxilo não estão tão disponíveis para reagir portanto, a celulose não é facilmente solúvel em muitos solventes.

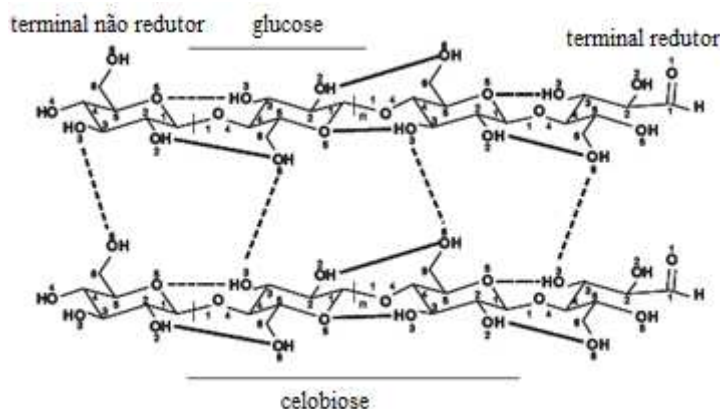


Figura 3.2 - Estrutura molecular da celulose (adaptada da Ref.^[55])

Observa-se, na Figura 3.2 que a molécula de celulose apresenta um terminal redutor, um terminal não redutor e, a unidade estrutural que se repete no espaço é a celobiose. Esta, é constituída por duas unidades de β -D-glucopiranoose em que uma das quais roda 180 ° em relação à outra e, por isso se obtém um polímero linear.

A celulose existe na parede celular como fibras longas e filiformes que se organizam numa estrutura definida por feixes de microfibrilas que, apesar de terem comprimento indefinido estão organizadas em blocos cujo exterior contém uma matriz de hemiceluloses e lenhina. A combinação das microfibrilas de celulose com outros materiais oferece a rigidez e resistência necessária à planta.

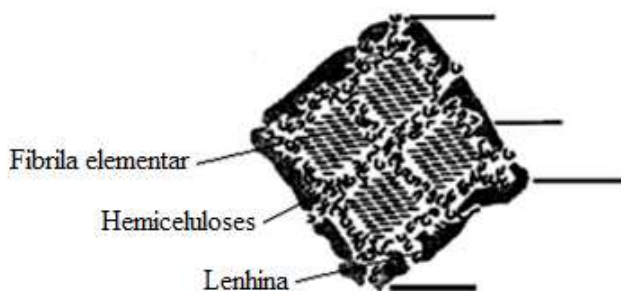


Figura 3.3 - Representação esquemática de uma microfibrila de celulose (adaptado da Ref.^[52])

Observa-se, na Figura 3.3, que cada microfibrila é constituída por fibrilas elementares que interagem umas com as outras através de forças do tipo van der Waals. As fibrilas

elementares (Figura 3.4) por sua vez, são constituídas por feixes de moléculas de celulose que se aglomeram devido à ocorrência de pontes de hidrogénio e, apresentam regiões altamente ordenadas e cristalinas (cristalitos) e, regiões amorfas. As fibrilas elementares encontram-se rodeadas de hemiceluloses e de celulose paracristalina (menor grau de organização que a celulose cristalina, embora maior que a amorfa).



Figura 3.4 - Esquema representativo da fibrila elementar constituída por zonas amorfas e zonas cristalinas (adaptado da Ref.^[56])

Devido ao facto da celulose apresentar regiões cuja cristalinidade é elevada pode-se aplicar a técnica de difracção de raio-X para caracterizar a estrutura cristalina da celulose. O grau de cristalinidade da celulose proveniente da madeira varia entre 63-68 %^[57]. A celulose cristalina pode apresentar diferentes polimorfos: celulose I (I_α e I_β), celulose II, celulose III (III_I e III_{II}) e celulose IV (IV_I e IV_{II}). A célula unitária da celulose cristalina nativa (celulose I) é formada por resíduos de β -D-glucopirranose podendo organizar-se em dois sistemas cristalográficos distintos: I_α (célula unitária triclinica) e I_β (célula unitária monoclinica), este último contém as cadeias dos polissacarídeos orientadas na mesma direcção, isto é, paralelas umas em relação às outras (Figura 3.5).

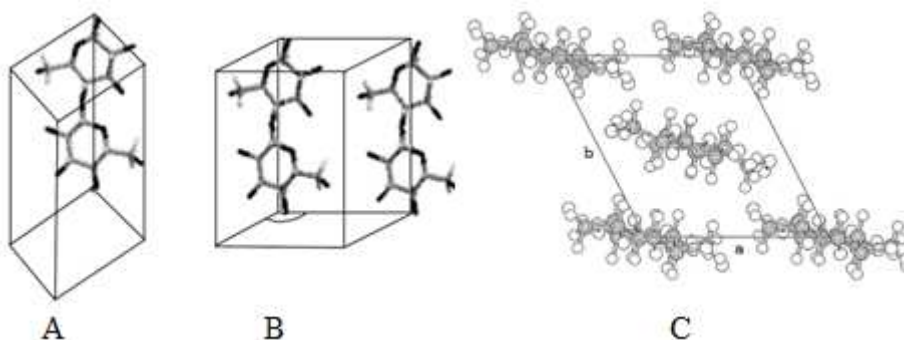


Figura 3.5 - Representação esquemática do modo de empacotamento da célula unitária de celulose. A) Celulose I_α , B) Celulose I_β , C) Celulose II (adaptado das Ref.^[55-56].)

Em cada cadeia de celulose existem duas pontes de hidrogénio intramolecular, ou seja, de O(6) num resíduo de β -D-glucopiranosose para O(2)H na β -D-glucopiranosose adjacente e, igualmente de O(3)H para o oxigénio que pertence ao anel (O(5)), tal como se pode observar na Figura 3.2. As cadeias de celulose formam uma camada num plano cristalográfico e, entre as camadas verificam-se ligações de hidrogénio intermoleculares do O(3) duma cadeia e, O(6)H de outra. Na celulose I não se observam ligações de hidrogénio entre estas camadas, apenas forças do tipo van der Waals.

A celulose II pode ser obtida a partir da celulose I por um dos processos:

- a) regeneração – consiste na solubilização da celulose I num solvente seguida de reprecipitação por diluição em água;
- b) mercerização – processo de intumescimento das fibras nativas em hidróxido de sódio concentrado^[58].

A celulose regenerada (celulose II) tem cadeias de β -D-glucopiranosose orientadas de forma antiparalela. As ligações de hidrogénio nas cadeias e entre elas são as mesmas que na celulose I. Para além destas verifica-se a presença de duas ligações de hidrogénio na extremidade e no centro da cadeia, isto é, o O(2) de uma cadeia com o O(2)H de outra e, O(3)H com o O(6). A celulose I é destruída quando ocorre intumescimento com soluções alcalinas fortes e, assim forma-se a celulose II. A celulose II é termodinamicamente mais estável que a celulose I, no entanto, na natureza, a celulose aparece com estrutura da celulose I. Os restantes polimorfos da celulose (III, IV) obtêm-se quando se submete a celulose I e celulose II a certos tratamentos químicos e térmicos^[51].

3.2 Materiais híbridos

Os materiais híbridos são também designados por materiais compósitos dado que são constituídos no mínimo, por dois materiais diferentes que, podem pertencer à mesma classe ou a classes distintas^[59]. Estes materiais têm vindo a despertar interesse uma vez que apresentam interessantes propriedades térmicas, ópticas, mecânicas e, eléctricas.

Os materiais híbridos orgânico/inorgânico (HOI) são constituídos por uma matriz polimérica orgânica e, um composto inorgânico. O componente inorgânico pode ser

previamente formado ou pode ser sintetizado *in situ* aquando da preparação do HOI. Estruturalmente, a fase orgânica confere tenacidade, flexibilidade e, baixa densidade ao HOI, enquanto a fase inorgânica proporciona resistência mecânica e térmica. Os métodos de preparação do HOI influenciam as propriedades finais do mesmo, assim estas não são apenas a soma das propriedades do componente orgânico e inorgânico.

3.2.1 Classificação

Os híbridos podem ser classificados com base no tipo de ligações formadas entre os componentes da fase orgânica e da fase inorgânica. Assim, consideram-se duas classes: Classe I e Classe II^[53].

Na Classe I encontram-se materiais híbridos cujos componentes se ligam através de interações fracas, tais como ligações de hidrogénio ou van der Waals. As ligações dos materiais que pertencem à Classe II caracterizam-se por serem ligações químicas fortes entre os constituintes, nomeadamente, ligações covalentes e iónicas.

Apesar da definição das classes de materiais híbridos ser clara é difícil qualificar a força de uma ligação pois, por exemplo, há ligações de hidrogénio mais fortes que algumas das mais fracas ligações por coordenação. Assim, há materiais híbridos que podem ser incorporados numa ou na outra classe dependendo do critério.

Na Classe I podem ser encontrados materiais híbridos que foram submetidos a determinadas transformações ao nível da estrutura, nomeadamente construção, modificação, funcionalização da rede de sílica. As misturas dos componentes (Figura 3.6 a) formam-se se não existirem interações químicas fortes entre o componente orgânico e inorgânico.

Quando estamos perante redes independentes (orgânica e inorgânica) que se interpenetram sem que para isso haja lugar a interação química forte diz-se que se formam redes interpenetrantes (Figura 3.6 b).

Relativamente aos materiais híbridos da Classe II distinguem-se dois tipos de ligações fortes entre o componente orgânico e inorgânico. O componente inorgânico pode encontrar-se ligado covalentemente ao polímero orgânico (Figura 3.6 c) ou, o polímero

orgânico e o polímero inorgânico pode ligar-se covalentemente um ao outro sem distinção (Figura 3.6 d).

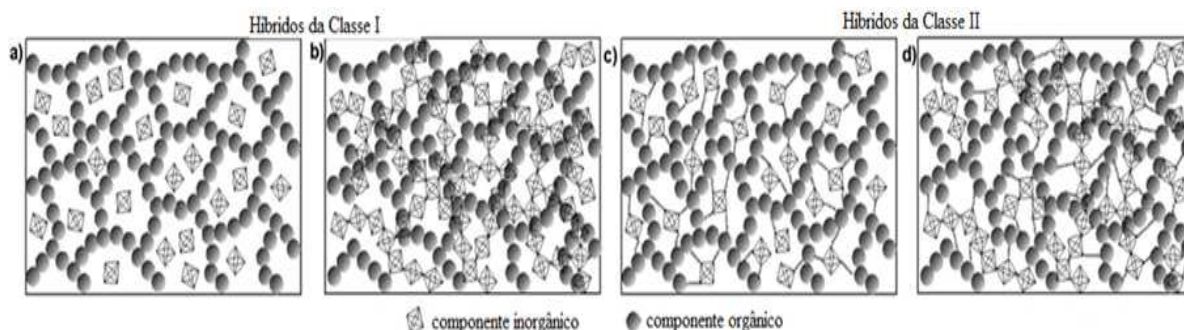


Figura 3.6 - Diferentes classes de materiais híbridos (adaptado da Ref.^[60])

3.2.2 Síntese de materiais híbridos orgânicos/inorgânicos pelo método sol-gel

O método sol-gel é uma técnica de síntese baseada em reacções de polimerização inorgânica em que, através do crescimento de polímeros oxo-metálicos produzem-se materiais inorgânicos dispersos num solvente.

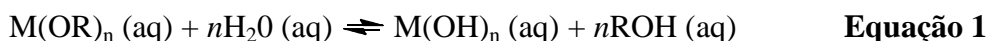
Este método é versátil, flexível e eficiente pois permite sintetizar HOI possibilitando o controlo das propriedades finais tendo em conta a funcionalidade que se pretende dar ao material sintetizado^[53].

As partículas inorgânicas formadas *in situ* são uniformemente dispersas em escala nanométrica na matriz polimérica orgânica formando uma rede tridimensional devido às ligações por pontes de hidrogénio ou ligações covalentes entre os componentes orgânico e inorgânico.

A aplicação do método sol-gel permite formar uma rede tridimensional mas, para que tal se verifique, são necessários precursores moleculares (soluções aquosas de sais inorgânicos ou alcóxidos metálicos) que, juntamente com água e um catalisador (ácido ou alcalino) proporcionam a transição de sol (suspensão coloidal de partículas sólidas ou poliméricas num líquido) a gel (formação de uma rede sólida contínua que circunda e suporta a fase líquida). As principais etapas neste método são a hidrólise e a policondensação, porém os passos de gelificação, envelhecimento, secagem,

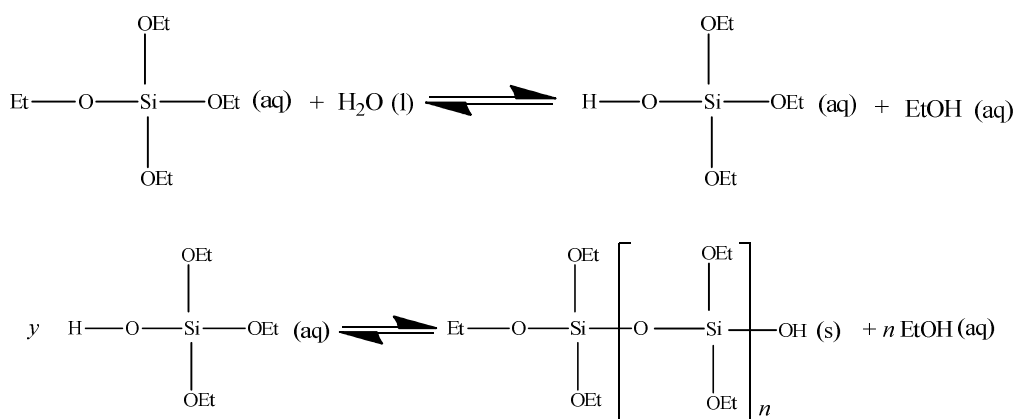
estabilização química e densificação também são determinantes nas propriedades do HOI formado. Geralmente a síntese ocorre a baixas temperaturas e a pressão atmosférica.

Os precursores mais utilizados neste método são os alcóxidos metálicos, $M(OR)_n$, nomeadamente, o tetraetoxissilano (TEOS), $Si(OCH_2CH_3)_4$, pois são muito reactivos em água. A hidrólise destes iniciadores leva à formação de hidróxidos de metais, $M(OH)_n$, bem como um álcool^[61], tal como se pode verificar na Equação 1:



onde vulgarmente $M = Na, Ba, Cu, Al, Si, Ti, Ge, V, W, Y$ e, $R = CH_3, C_2H_5, C_3H_7, C_4H_9$. Os hidróxidos de metais formados são reactivos e, por isso as redes tridimensionais com ligações $-O-M-O-M-$ são formadas por policondensação de $M(OH)_n$ com $M(OR)_n$ ou $M(OH)_n$. Os precursores mais utilizados neste método são alcóxidos metálicos mas, como se pode observar o M pode ser silício ou germânio que são semi-metais.

Tal como se pode observar na Equação 1 há formação de espécies hidrolisadas no entanto, a hidrólise pode ser parcial ou completa. As espécies que não foram totalmente hidrolisadas (e/ou as que não reagiram) podem ligar-se entre si, aquando da condensação e, libertar uma molécula pequena, normalmente, água ou álcool. Quando o metal em causa é o silício (Si), tem-se:



Portanto, aquando da hidrólise primária do TEOS, um dos grupos etóxido (OEt) é substituído por um grupo hidroxilo (OH) que, deste modo, activa o silano e, polimeriza a baixa temperatura^[59]. Devido ao facto da reacção de hidrólise ser parcialmente reversível há necessidade de controlar a presença de álcool (EtOH) como co-solvente pois este viabiliza a ocorrência de reacções de re-eterificação.

Apesar das reacções de hidrólise e policondensação poderem ocorrer em diversas condições (ácidas, neutras ou alcalinas) a hidrólise é mais rápida em condições ácidas e, a policondensação é mais célere sob condições neutras ou alcalinas^[59].

Além das etapas atrás referidas (hidrólise primária e policondensação) o método sol-gel envolve outras etapas que, nem sempre se efectuam, pois depende do tipo de material a produzir e, das propriedades finais que se pretendem. Portanto, as etapas facultativas são: gelificação, envelhecimento, secagem, estabilização química e densificação.

Entende-se por gelificação a agregação das partículas coloidais formadas na condensação que, através de cachos formam uma rede tridimensional aumentando abruptamente a viscosidade da solução. Diversos factores, tais como, temperatura, tipo de solvente e pH influenciam o tempo de gelificação, t_{gel} , tempo necessário para atingir a gelificação. O tempo de gelificação diminui drasticamente com o aumento da quantidade de água em solução e, aumenta com o aumento do tamanho molecular do solvente e/ou do alcóxido.

O envelhecimento caracteriza-se por ocorrer alteração da estrutura e propriedades do material dado que há solvente em contacto com os poros do gel. Esta etapa pode ser influenciada pela temperatura uma vez que esta torna mais célere a reacção de policondensação e, pela presença de solventes orgânicos que absorvem os grupos silanol inibindo a condensação.

Na secagem há contracção do gel devido à remoção da água e solventes que existiam na estrutura. Esta etapa ocorre em três distintos estágios:

- 1º estágio: a velocidade de evaporação do solvente é geralmente constante;
- 2º estágio: ocorre migração do solvente que permanece em alguns poros para a superfície do material, sendo possível evapora-lo;
- 3º estágio: ainda se verifica libertação de pequenas quantidades de vapores, havendo por isso perda de massa. Quando a massa do material se mantém constante atinge-se o final da etapa de secagem.

A estabilização química e térmica, muitas vezes é designada por desidratação e, corresponde à estabilização do elevado número de grupos hidroxilo existentes na superfície dos poros. Na etapa da estabilização química há remoção dos grupos hidroxilo dado que se submete o material a um tratamento térmico tendo por objectivo a

redução da área superficial impedindo assim que o material seja susceptível a alterações reversíveis ao nível da sua estrutura. A água adsorvida na sílica é removida quando se submete o material a temperatura igual a 170 °C, no entanto, a remoção total dos grupos hidroxilo só se verifica quando a temperatura atinge os 850 °C. A desidratação completa da sílica é extremamente importante na medida em que, a eliminação dos grupos hidroxilo que existem na superfície torna a sílica mais hidrofóbica e, consequentemente mais estável à humidade.

A última etapa do método sol-gel baseia-se na densificação, isto é, efectua-se um tratamento térmico a elevadas temperaturas (1000-1700 °C) que promove a passagem do material no estado gel a um estado vítreo ou cerâmico.

3.2.3 Híbridos orgânicos/inorgânicos à base de celulose

A celulose tem inúmeras propriedades que favorecem a sua utilização em materiais híbridos, nomeadamente, o facto de ser um biopolímero abundante, facilmente extraível da matéria-prima, apresenta inúmeros grupos hidroxilo, no entanto, é hidrofílica o que compromete a compatibilidade com matrizes poliméricas hidrofóbicas na preparação do compósito. Os materiais que contêm unicamente celulose apresentam baixa temperatura de degradação e, verifica-se que sofrem diminuição das propriedades mecânicas quando contactam com ambientes húmidos. Portanto, a modificação química da superfície da celulose através do método sol-gel é promissora uma vez que é possível manipular as propriedades finais do HOI à base de celulose.

Apesar de não haver muitos estudos efectuados com materiais híbridos à base de celulose recorrendo ao método de síntese sol-gel, observa-se frequentemente a utilização de sílica como componente inorgânico. Os materiais HOI obtidos parecem ser mais hidrofóbicos (que a celulose) e, apresentam propriedades mecânicas, térmicas e de sorção agradáveis. Foram efectuadas sínteses de HOI utilizando como matriz polimérica orgânica alguns derivados da celulose, tais como, acetato de celulose, etilcelulose no entanto, diferem os componentes inorgânicos, respectivamente, sílica ou alumina e, titânio. Também é possível encontrar referência à síntese de materiais HOI em que os componentes são celulose e zeólitos (Y e L)^[59].

A utilização de fibras de celulose não modificadas como matriz orgânica de suporte no material HOI sintetizado pelo método sol-gel não tem sido muito estudada. Jang *et al*^[62] sintetizou híbridos celulose/micas tendo verificado a existência de sinergias entre as propriedades dos dois componentes (orgânico e inorgânico) melhorando as propriedades finais do híbrido. Hou *et al*^[63] preparou híbridos de celulose/sílica, pelo método sol-gel, contendo grupos catiónicos e concluiu que estes poderiam ser usados em tinturarias uma vez o tecido era susceptível ao tingimento. Xie *et al*^[64] sintetizou o híbrido celulose/sílica (HCS) e constatou a presença de ligações covalentes entre a fase orgânica e fase inorgânica, tendo também verificado que as propriedades térmicas do material foram melhoradas. Sequeira *et al* utiliza pasta *kraft* branqueada de *Eucalyptus globulus* como fonte de celulose^[59, 65-67], TEOS como precursor de sílica, na presença de heteropoliácidos e, ácido clorídrico (HCl) ou ácido nítrico (HNO₃) como catalisador para sintetizar HCS.

Na preparação dos HCS as fibras de celulose são previamente colocadas numa suspensão com água para proporcionar a ocorrência do intumescimento e, aumentar a acessibilidade dos reagentes.

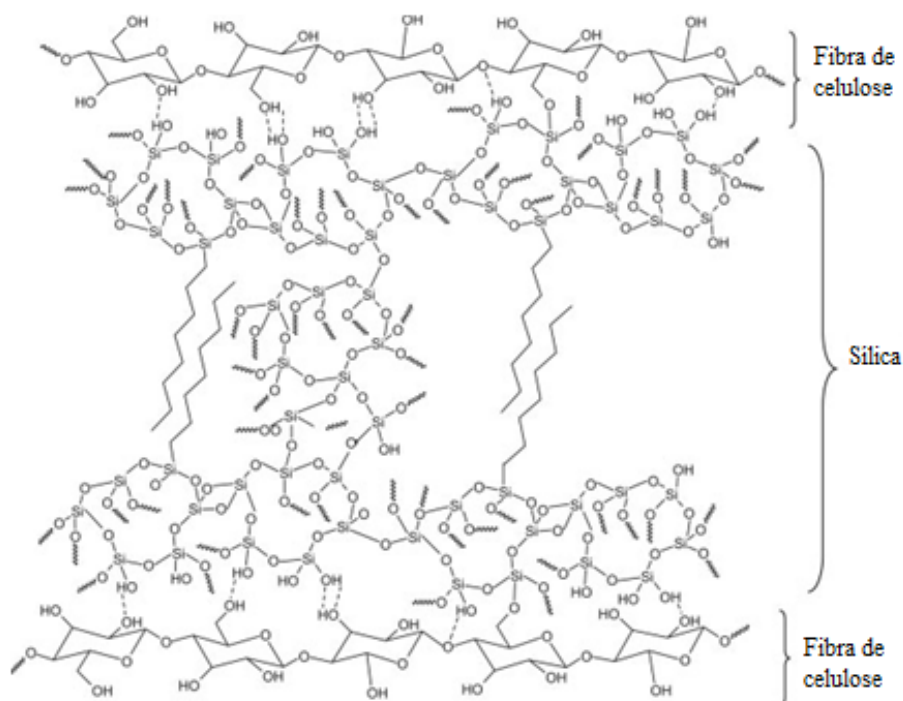


Figura 3.7 - Esquema das ligações entre a fibra de celulose e a sílica no híbrido celulose/sílica^[67]

O TEOS (precursor da sílica) sofre hidrólise e policondensação resultando a formação de partículas de SiO_2 *in situ* que tendem a agregar-se numa rede tridimensional ramificada na superfície da celulose. A deposição da sílica sobre as fibras de celulose surge sob a forma de um fino filme descontínuo (poroso) ou como nano/mesopartículas ligadas à superfície da celulose por pontes de hidrogénio (Figura 3.7)^[67] ou por ligações covalentes.

4 Biossorção

A biossorção consiste na utilização de materiais adsorventes de origem biológica para acumular determinado soluto na superfície do mesmo. A elevada disponibilidade de biomassa vegetal bem como o reduzido custo tornam promissora a utilização de biomateriais como adsorventes nomeadamente na remoção de metais de afluentes industriais^[68].

A utilização de materiais de origem biológica, mais propriamente, biomassa vegetal, nos processos de sorção não é recente. Alguns autores já testaram a utilização de jacintos de água^[47], resíduos de casca de frutos^[38], quitosano^[68-70], substratos lenhocelulósicos (contendo ião férrico)^[3] e, mais recentemente polímeros híbridos orgânico/inorgânico à base de óxido de ferro(III) hidratado e lenhina^[2].

Sendo a celulose o biopolímero mais abundante na biomassa vegetal é promissor utilizá-la como adsorvente dado que esta possui uma grande versatilidade quer ao nível da estrutura morfológica ou molecular. As características da celulose que podem alterar a sua competência no processo de sorção são: cristalinidade e baixo peso molecular, porém a possibilidade de modificar física e quimicamente a estrutura da celulose influenciam estes parâmetros. Prevê-se que a adsorção na superfície da celulose possa ocorrer por formação de quelatos, atracção electrostática/troca iónica ou ainda por formação de complexos ternários devido à semelhança ao nível da química da celulose e do quitosano^[68].

O termo sorção deve a sua origem ao verbo *sorber* que designa adsorver e, é um fenómeno de separação que envolve transferência de pelo menos um soluto (adsorvato) de um fluido (gás ou líquido) para a superfície de uma fase sólida (adsorvente). Mc Bain citado por Dabrowski *et al*^[71] define sorção como sendo um fenómeno que envolve adsorção bem como absorção num mesmo material sendo praticamente indistinguível o efeito de cada fenómeno. A absorção pressupõe a existência de um adsorvente normalmente poroso capaz de absorver isto é, a porosidade do adsorvente permite a ocorrência da difusão por penetração do fluido nos poros do material. A adsorção caracteriza-se essencialmente por ser um processo de separação que tem lugar na superfície do adsorvente logo são fundamentais as interacções que ocorrem entre o

soluto e o sólido. Assim, algumas das características a ter em conta na selecção dos adsorventes são: porosidade, área superficial, composição do sólido, polaridade, hidrofilicidade/hidrofobicidade relativa, presença e o tipo de grupos funcionais na sua superfície. Um adsorvente que tenha uma superfície polar é hidrofílico dado que contém grupos funcionais capazes de estabelecer pontes de hidrogénio com os adsorvatos e, um adsorvente hidrofóbico é não polar logo não tem capacidade de estabelecer pontes de hidrogénio visto que as ligações entre adsorvente e adsorvato são estabelecidas com recurso a forças de dispersão de London^[72].

A selecção de um adsorvente com ou sem polaridade depende, sobretudo, do(s) adsorvato(s) que se pretende remover, contudo, é determinante saber a dimensão, tipo, distribuição e, o tamanho dos poros. Os poros podem ser classificados, quanto ao seu diâmetro: microporos (diâmetro até 2 nm), mesoporos (de 2 nm a 50 nm) ou macroporos (diâmetro superior 50 nm)^[72]. Quando se diz que um adsorvente tem nanoporos este apenas poderá conter micro e mesoporos.

A bioissorção não depende única e exclusivamente das características químicas e físicas do adsorvente ou do adsorvato uma vez que, variações de pressão, temperatura e, ao nível dos efeitos de transferência de massa entre o adsorvente e adsorvato afectam o processo de bioissorção. A selecção de adsorventes que apresentem áreas específicas elevadas (200-3000 m²/g) e distribuição de tamanhos de poros alargada, como é o caso do carvão activado, sílica-gel e alumina activada confere vantagens na sua utilização. Muitas vezes também são usados peneiros moleculares, igualmente conhecidos por zeólitos no entanto, o tamanho dos seus poros encontra-se bem definido aquando da determinação da estrutura cristalina.

4.1 Fenómenos de sorção

Na descrição dos fenómenos de sorção são usadas isotérmicas de adsorção ou de dessorção que relacionam a quantidade de soluto adsorvida (Q em mol/kg ou kg/kg) e a concentração desse mesmo soluto na solução em equilíbrio (C em mol/L ou kg/L), no entanto, muitas vezes são representadas graficamente como a percentagem de água em função da actividade da água (a_w). Convém referir que a denominação de isotérmicas deve-se ao facto das experiências serem realizadas a temperatura constante em que se

verifica a ocorrência de vários equilíbrios nas reacções adsorção/dessorção e, os restantes parâmetros físico-químicos permanecem constantes.

A concentração do composto adsorvido (adsorvato) é calculada pela diferença entre a concentração de soluto inicial (Ca_0) e a concentração de soluto final (C), ver Figura 4.1. No caso da adsorção, a concentração do adsorvato presente na fase sólida, no equilíbrio, Q (mol/kg) é dada por^[73]:

$$Q = V/m (Ca_0 - C) + Qa_0 \quad \text{Equação 2}$$

sendo V o volume da solução (L), m é a massa do sólido (kg) e Qa_0 (mol/kg) a concentração do composto inicial retido pelo sólido que, é negligenciável.

Relativamente à dessorção, a quantidade de adsorvato retida na fase sólida está quantificada (Qb_0) e, assim pode-se inferir a quantidade de adsorvato presente na fase sólida aquando do equilíbrio Q . A Equação 3 traduz este equilíbrio:

$$Q = V/m (Cb_0 - C) + Qb_0 \quad \text{Equação 3}$$

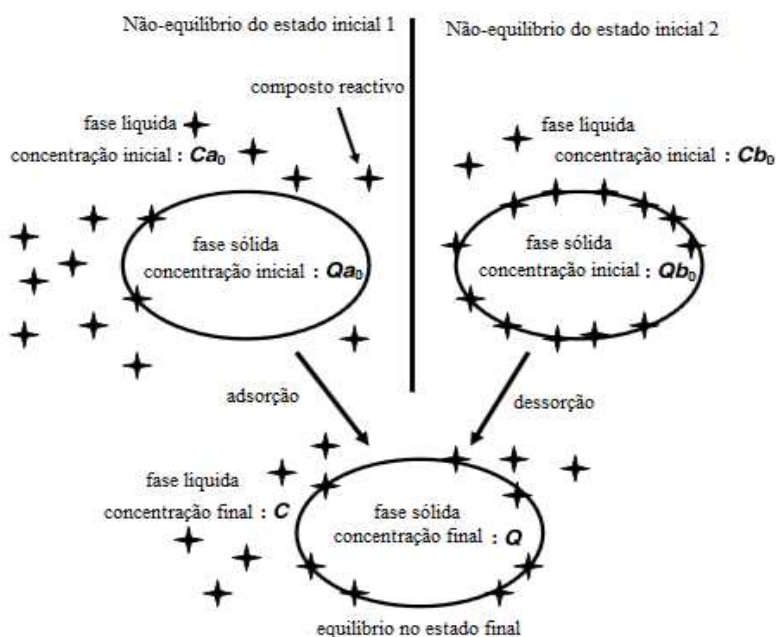


Figura 4.1 - Fenómeno de sorção (adsorção e dessorção) (adaptado da Ref. ^[73])

Graficamente as curvas que representam as isotérmicas podem tomar diferentes formas podendo encontrar-se divididas em 4 ou 5 tipos apresentando algumas características em comum^[73-74]. Assim, são apresentadas na Figura 4.2 os 5 tipos de isotérmicas defendidas por Brunauer *et al*^[74].

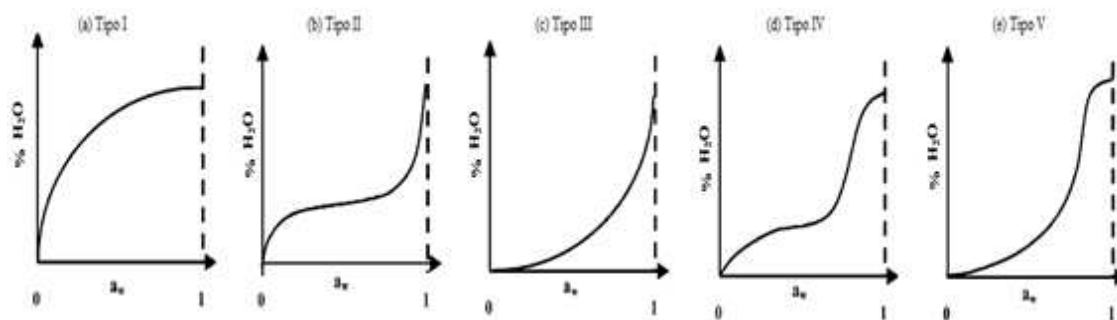


Figura 4.2 - Isotérmicas de adsorção propostos por Brunauer *et al* (adaptado da Ref. [74])

Qualquer uma das curvas de isotérmicas de adsorção representadas na Figura 4.2 ilustra o aumento gradual da quantidade de vapor adsorvido (% H₂O) com o aumento da pressão parcial e, como a actividade da água é definida como sendo a razão entre a pressão de vapor da água no material (p) e a pressão de vapor da água pura (p_0) à mesma temperatura: $a_w \approx p/p_0$. A percentagem de água (% H₂O) não é mais do que a representação da humidade relativa de equilíbrio (HRE) que é a actividade da água multiplicada por 100. A quantidade de vapor adsorvido em função da actividade da água traduz as isotérmicas possíveis uma vez que, um dado p/p_0 equivalente à formação de uma monocamada, evolui para a formação de multicamada e para a eventual formação de uma fase condensada, daí os diferentes tipos de curvas.

A isotérmica do tipo I, também conhecida por isotérmica de Langmuir, possui uma curva hiperbólica que, para a sua obtenção se assume que há adsorção monomolecular (monocamada) do fluido pelo sólido poroso num volume finito de espaços vazios.

A isotérmica do tipo II é característica de sólidos com uma elevada amplitude de tamanho de poros e, sólidos contendo polímeros hidrofílicos (ex. celulose). Apresenta uma curva sigmoide (em S) que, quando a actividade da água tende para 1 a quantidade adsorvida tende para infinito o que significa que se formam multicamadas moleculares.

A isotérmica do tipo III é conhecida como isotérmica de Flory-Huggins e, tal como na anterior, é possível que ocorra adsorção por multicamada. Esta curva é comum caracterizar materiais com forças de adsorção relativamente fracas, tais como plásticos.

A isotérmica do tipo IV descreve a adsorção que ocorre em sólidos hidrofílicos caracterizando-se por haver formação de duas camadas superficiais adsorvidas. Esta curva é semelhante à isotérmica tipo II, para baixos valores da actividade da água,

diferindo desta, apenas pelo facto de se verificar condensação capilar quando a adsorção aumenta significativamente para valores elevados da actividade da água.

A isotérmica do tipo V é comum surgir em materiais mesoporosos cujas forças de atracção intermoleculares são elevadas, isto é, a atracção entre moléculas adsorvidas é mais forte que as interacções entre adsorvato-sólido poroso. Apesar de ser semelhante à curva do tipo III, aqui verifica-se condensação capilar para valores elevados da actividade da água. Esta curva muitas vezes é designada por isotérmica de adsorção em multicamadas BET (Brunauer-Emmett-Teller).

As curvas que representam as isotérmicas podem ser classificadas em vários tipos (I, II, III, IV, V) no entanto, cada isotérmica pode ser dividida em 3 regiões, tal como se pode observar na Figura 4.3.

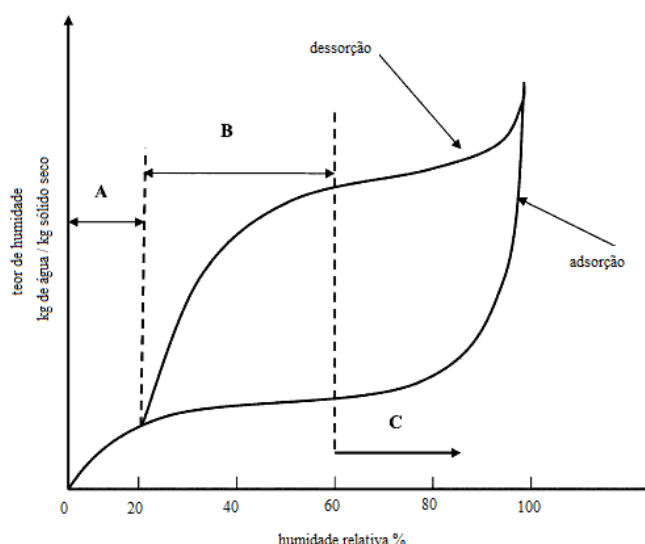


Figura 4.3 - Forma típica de uma isotérmica com o fenómeno de histerese (adaptado da Ref. [74])

Na região identificada por A, a água encontra-se fortemente ligada ao sólido cuja entalpia de vaporização dessa água é superior à água pura. A água ligada diz respeito à água estrutural (ligada a um hidrogénio através de pontes de hidrogénio) e/ou à água de monocamada que é sorvida por grupos hidrofílicos polares. Esta água não se encontra disponível para efectuar reacções químicas. Na região B verifica-se que a entalpia de vaporização desta água é ligeiramente superior à da água pura e, já não se encontra fortemente ligada ao sólido. A região C é aquela que reflecte as propriedades da água livre e os efeitos de condensação capilar.

O processo de adsorção e o processo de dessorção não são completamente reversíveis e, por esse mesmo facto é possível fazer uma distinção entre a isotérmica de adsorção da isotérmica de dessorção, este fenómeno designa-se por histerese (fenómeno ilustrado na Figura 4.3).

4.1.1 Modelo termodinâmico

Os estudos que permitem inferir o comportamento termodinâmico de equilíbrio entre o adsorvente e o adsorvato contribuem com informações fundamentais ao nível do tipo de ligação entre o adsorvente e o adsorvato. Por isso, estudam-se as isotérmicas de adsorção.

Há vários modelos termodinâmicos que consideram algumas propriedades da superfície tais como o número de camadas (mono ou multicamada) e a mobilidade (localizada, móvel ou praticamente móvel)^[71]. Grande parte destes modelos teóricos foram desenvolvidos partindo de sistemas gás-sólido dado que estes modelos permitem uma interpretação mais simples. Todavia, estes modelos também são eficientes em sistemas líquido-sólido.

Apesar de haver inúmeros modelos termodinâmicos que descrevem o comportamento dos diferentes tipos de isotérmicas aqueles que são mais usados são os modelos de Langmuir, Freundlich, Brunauer-Emmett-Teller (BET) e Guggenheim-Anderson-de Boer (GAB).

Modelo de Langmuir

Este modelo de adsorção física baseia-se no pressuposto de que existem camadas monomoleculares com locais de sorção idênticos e independentes. A Equação 4 descreve a curva característica da isotérmica do tipo I. C é um parâmetro adimensional relacionado com o calor de sorção da região da monocamada, M_0 é o teor de humidade na superfície interna da monocamada e M é o teor de humidade.

$$a_w \left(\frac{1}{M} - \frac{1}{M_0} \right) = \frac{1}{CM_0} \quad \text{Equação 4}$$

Para Langmuir, quando uma molécula de adsorvato é sorvida num local de sorção, este local torna-se automaticamente indisponível para as restantes moléculas de adsorvato, isto é, verifica-se a ocorrência de saturação dos locais de sorção e, formação de uma monocamada de moléculas adsorvidas em superfícies energeticamente homogéneas.

Este modelo apresenta algumas limitações pois, por um lado, considera a formação de uma única monocamada de moléculas adsorvidas e, por outro, assume que o calor de adsorção é constante em todos os locais activos. No entanto, verifica-se que o calor de adsorção diminui à medida que ocorre um aumento da quantidade adsorvida logo a superfície não é homogénea e, os locais mais activos são ocupados mais rapidamente que os restantes locais de sorção^[75].

Modelo de Freundlich

Freundlich através do estudo empírico da adsorção obteve a seguinte equação:

$$\log\left(\frac{x}{m}\right) = \log(K_f) + \left(\frac{1}{n}\right)\log(C) \quad \text{Equação 5}$$

$$\log(N_f) = \log(K_f) + \left(\frac{1}{n}\right)\log(C) \quad \text{Equação 6}$$

$$N_f = K_f C^{1/n} \quad \text{Equação 7}$$

onde x representa a quantidade de soluto adsorvido pela massa m do adsorvente sólido, C é a concentração de equilíbrio e, K e n são constantes empíricas. O valor de n pode estar compreendido entre 0,1 e 1,0 e; indica quantitativamente a reactividade dos locais energéticos do material. K_f refere-se à adsorção do ião no material. Portanto, a isotérmica caracterizada por esta equação é representada graficamente por x/m em função da concentração a uma dada temperatura. Quando se pretende determinar os parâmetros empíricos da equação tem que representar graficamente $\log(x/m)$ em função do $\log(C)$.

Este modelo caracteriza-se pelo factor de heterogeneidade $N_f(x/m)$ onde a superfície do adsorvente apresenta uma distribuição não-uniforme de calor de adsorção, isto é, o adsorvente apresenta locais com diferentes potenciais de adsorção. Então, verifica-se uma distribuição exponencial dos efeitos térmicos da reacção de adsorção.

Se decomposermos a isotérmica de Freundlich nas várias isotérmicas de Langmuir e, se as somarmos obtemos a isotérmica de Freundlich.

Este modelo apresenta limitações quando consideramos valores elevados de concentração pois admitimos que estamos perante uma distribuição logarítmica de locais activos que, na realidade, constitui apenas um tratamento válido quando não existe interacção apreciável entre as moléculas do adsorvato^[76].

Modelo de BET

A equação da isotérmica de BET é largamente usada quando a actividade da água varia entre 0,05 e 0,45 fornecendo uma estimativa para o teor de humidade adsorvida na superfície da monocamada. A equação é dada por:

$$\frac{M}{M_0} = \frac{C a_w}{(1-a_w)[1+(C-1)a_w]} \quad \text{Equação 8}$$

$$\frac{a_w}{(1-a_w)M} = \frac{1}{M_0 C} + \frac{C-1}{M_0 C} a_w \quad \text{Equação 9}$$

onde M é o teor de humidade no equilíbrio (kg água/kg matéria seca), M_0 é o teor de humidade na superfície interna da monocamada (kg água/kg matéria seca) e, C é um parâmetro adimensional relacionado com o calor de sorção da região da monocamada.

As isotérmicas representadas por esta equação apresentam uma forma sigmóide (em S) característica das isotérmicas do tipo II e III no entanto, este modelo adopta o mecanismo de Langmuir. Apesar de parecer muito versátil e prática a utilização do modelo de BET é possível que alguns pressupostos sejam questionados e, limitem a utilização desta equação pelo facto de admitirem que:

- a velocidade de condensação da primeira camada é igual à velocidade de evaporação da segunda camada,
- a superfície é energeticamente uniforme, isto é, os locais de adsorção são equivalentes,
- não se consideram interacções transversais entre as moléculas adsorvidas na mesma camada e em diferentes camadas,

- considera que quando se atinge a pressão de saturação do vapor o número de camadas moleculares adsorvidas é infinito.

Apesar de existirem restrições, o modelo BET é amplamente utilizado na determinação da superfície específica de pós finos ou materiais porosos (usa-se nitrogénio a baixa temperatura).

Modelo de GAB

Este modelo surgiu devido ao facto de Van den Berg ter decidido refinar as teorias de Langmuir e de BET, introduzindo na equação dois novos parâmetros (C e K) com significado físico. Assim, a equação de GAB adquire a seguinte configuração:

$$\frac{M}{M_0} = \frac{CKa_w}{(1-Ka_w)(1-Ka_w+CKa_w)} \quad \text{Equação 10}$$

$$\frac{M}{M_0} = \frac{(C-1)Ka_w}{(1-Ka_w+CKa_w)} + \frac{Ka_w}{(1-Ka_w)} \quad \text{Equação 11}$$

onde C é um parâmetro adimensional de GAB relativo ao calor de sorção da região da monocamada, K é igualmente um parâmetro adimensional de GAB relacionado com o calor de sorção da região de multicamadas. O segundo membro da segunda equação pode ser dividido em dois termos aditivos: o primeiro é a expressão clássica para uma isotérmica de adsorção monomolecular de Langmuir e, o segundo termo descreve a adsorção em multicamadas que corresponde à lei de Raoult^[74].

Os parâmetros adimensionais C e K podem ser expressos através de uma equação do tipo da equação de Arrhenius:

$$C = C' e^{\left(-\frac{\Delta H_c}{RT}\right)} \quad \text{Equação 12}$$

$$K = K' e^{\left(-\frac{\Delta H_k}{RT}\right)} \quad \text{Equação 13}$$

onde $\Delta H_c = \Delta H_m - \Delta H_q$; $\Delta H_k = \Delta H_l - \Delta H_q$ (kJ/mol) em que ΔH_m é o calor total de sorção da monocamada (kJ/mol), ΔH_q é o calor total de sorção em multicamadas cobertas por monocamada (kJ/mol), ΔH_l é o calor de condensação da água pura (kJ/mol), e, C' , K' são constantes de carácter entrópico.

Este modelo considera que a adsorção física ocorre em multicamadas sem que se verifiquem interacções laterais. Assim, as primeiras moléculas de adsorvato cobrem uniformemente a superfície do adsorvente ligando-se fortemente a este, com formação da monocamada. As próximas moléculas, como terão uma menor interacção com a superfície do adsorvente formam a multicamada. As interacções das moléculas de adsorvato com o adsorvente são mais fortes que as do seio do líquido e, menos energéticas que nas moléculas da monocamada.

Este modelo permite descrever o comportamento de adsorção para uma gama de actividade da água que pode variar entre 0 e 0,9.

4.1.2 Modelo cinético

Além da forma e da energia envolvida na ligação do adsorvato ao adsorvente há modelos que tentam explicar a cinética de adsorção de um adsorvato. A cinética depende do tempo de adsorção na superfície sólida do adsorvente. A cinética de adsorção é determinada por 4 fases^[71]:

- difusão externa – difusão das moléculas da fase contínua para uma região de interface,
- difusão interna – difusão das moléculas para o interior dos poros,
- difusão superficial – difusão das moléculas na superfície do sólido,
- adsorção/dessorção que ocorre em processos elementares.

Na presença de microporos ocorre a difusão activa (moléculas de adsorvato menores que a dimensão do poro do adsorvente) no entanto, verifica-se a existência de barreiras superficiais que limitam a entrada das moléculas de adsorvato nos microporos e, neste caso assume-se que a velocidade total do processo cinético é determinada pela etapa cuja velocidade seja mais lenta.

São utilizados diversos modelos cinéticos para descrever o não equilíbrio da adsorção no entanto, apenas se referem o modelo de pseudo-primeira ordem e o modelo de pseudo-segunda ordem por serem os mais utilizados nos artigos referentes à adsorção do arsénio em fases sólidas.

Modelo pseudo-primeira ordem

Lagergren mostrou que a velocidade de adsorção de poluentes em adsorventes segue o modelo de pseudo-primeira ordem em que a velocidade é dada por,

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad \text{Equação 14}$$

onde q_e e q_t são, respectivamente, a capacidade de sorção (mg/g) do adsorvente em equilíbrio e num dado tempo t e, k_1 é a constante da velocidade de adsorção de pseudo-primeira ordem (min^{-1}). Após integração e, aplicando as condições iniciais: $q_t = 0$ a $t = 0$ e $q_t = q_e$ a $t = t_e$, tem-se a seguinte expressão:

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1 t}{2,303} \quad \text{Equação 15}$$

Modelo de pseudo-segunda ordem

Ho *et al*^[77] propuseram o modelo cinético de pseudo-segunda ordem para o processo de adsorção que é descrito pela Equação 16:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad \text{Equação 16}$$

onde k_2 é a constante de adsorção de pseudo-segunda ordem [$\text{g}/(\text{mg min})$]. Após integração (com as mesmas condições iniciais definidas para a cinética de pseudo-primeira ordem) a equação adquire nova expressão:

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \quad \text{Equação 17} \quad \text{ou, equivalentemente:} \quad \frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad \text{Equação 18}$$

quando $t \rightarrow 0$, $k_2 q_e^2$ representa a velocidade de adsorção e, denomina-se como taxa inicial de adsorção, h [$\text{mg}/(\text{g min})$].

4.2 Determinação de isotérmicas

Há vários métodos para determinar a isotérmica da água podendo eles ser divididos em 3 categorias: gravimétrico, manométrico e higrométrico^[74]. A selecção do equipamento

bem como do método a usar depende essencialmente da rapidez da medição, custo, simplicidade e tipo de amostra em causa. Assim, algumas das características principais de cada método são seguidamente enunciadas.

Quando se fala em método gravimétrico pressupõe-se que envolve a medição gravimétrica das oscilações de massa podendo esta ocorrer de forma contínua ou descontínua e, em sistemas dinâmicos ou estáticos. Uma massa conhecida de amostra é introduzida numa câmara fechada sujeita a uma atmosfera com uma humidade relativa igualmente conhecida. É fundamental manter constante a temperatura do ar e a actividade da água até que o teor de humidade na amostra atinja o equilíbrio. A atmosfera de ar pode ser dinâmica ou estática, isto é, o ar pode, respectivamente, circular ou estar estagnado. A massa da amostra pode ser medido em contínuo ou em descontínuo. Quando a massa da amostra se mantém constante durante sucessivas pesagens admite-se que se atingiu o equilíbrio e, o teor de humidade da amostra é determinado através da quantidade de água adsorvida durante o processo.

O método manométrico permite utilizar manómetros para detectar variações da pressão de vapor da água em equilíbrio com o adsorvente mantendo constante o teor de humidade e temperatura. Assim, as amostras vão perdendo humidade até atingirem o equilíbrio com o vapor que, efectivamente se traduz na diferença de altura no manómetro (diferença de pressão).

Através da utilização do método higrométrico obtêm-se dados higrométricos eléctricos, nomeadamente, condutividade e capacitância dos higrossensores. Uma vez que o teor de humidade do adsorvente é mantido constante até que o ar circundante atinja o equilíbrio é necessário recorrer a higrossensores revestidos por um sal higroscópico (ex. LiCl) que possui capacidade para absorver a humidade libertada da amostra.

4.3 Sorção do arsénio

O conhecimento da adsorção e dessorção do arsénio é fundamental para prever o comportamento e o destino do arsénio^[78]. O mecanismo de sorção do arsénio é diferente quando estamos perante arsénio(III) ou arsénio(V) até porque a mobilidade do arsénio(III) é, significativamente superior à do arsénio(V)^[79].

Há autores que recorrem ao modelo de Langmuir para estimar as isotérmicas de equilíbrio do arsénio uma vez que, este modelo permite estimar a captação máxima do arsénio pelo material que funciona como adsorvente. Assim, as isotérmicas obtidas relacionam a concentração do arsénio na fase sólida com a concentração do arsénio na fase líquida e permitem, portanto, averiguar quais as melhores condições em que o arsénio é adsorvido pelo adsorvente. Este modelo assume que a adsorção é um processo físico de primeira ordem.

Mondal *et al*^[80] defendem que o modelo cinético de pseudo-segunda ordem é o mais preciso de todos para as espécies de arsénio(III) e arsénio(V). A cinética de adsorção do arsénio é influenciada pela troca deste com o ião hidroxilo ficando sujeito a um aprisionamento. Estes autores também constataram que a isotérmica de Freundlich é a que fornece uma melhor previsão para o equilíbrio específico de consumo das espécies de arsénio.

Apesar destes estudos terem contribuído para o desenvolvimento da cinética do arsénio, a informação acerca da sorção do arsénio é limitada e, além disso é contraditória.

Quando se fala em adsorção de arsénio(III), há autores que defendem que a reacção inicial é rápida uma vez que 50 % do arsénio(III) é adsorvido durante a primeira meia hora em que o arsénio se encontra em contacto com o adsorvente. Porém, outros autores mostram que a velocidade de adsorção do arsénio(III) é, inicialmente lenta havendo uma tendência para ser mais célere após 24 h de contacto com o adsorvente^[78].

A dessorção não tem sido muito estudada e, por isso os dados são muito limitados. Foram propostas algumas restrições ao processo de dessorção tais como a limitação por processos de difusão. Há estudos que indicam que a dessorção do arsénio(V) foi possível, embora com fraca extensão, ao fim de 114 h^[78]. Elkhatib *et al*^[81] referem que após 24 h de sorção, a dessorção do arsénio(III) comporta-se como histerética e, apenas pequenas quantidades de arsénio(III) foram dessorvidas. Outros autores mencionam que a sorção do arsénio(III) é reversível^[82].

Zang *et al*^[78] definem que o arsénio(V) apresenta isotérmicas de sorção não lineares tendo em conta o parâmetro N da equação de Freundlich dado que a este foi atribuído um valor reduzido. Nesse mesmo estudo também verificaram que a velocidade de retenção do arsénio(V) foi rápida no início da reacção e, as reacções seguintes foram

lentas havendo assim redução da variação da concentração do arsénio ao longo do tempo.

A interpretação da isotérmica de adsorção bem como da isotérmica de dessorção do arsénio(V) (Figura 4.4) feita por Zang *et al*^[78] permitiu concluir a não linearidade de adsorção bem como a histerese do mecanismo de dessorção que, foi explicado com base na difusão lenta e na retenção irreversível. Assim, quanto mais elevada for a concentração inicial, maior é a adsorção e, a dessorção também é mais evidente. A percentagem total de arsénio sorvido foi de 4-29 %, porém esta quantidade de arsénio pode ser substituída por fosfato dado que o ião fosfato é um dos iões que pode competir com o arsénio pelos mesmos sítios de sorção.

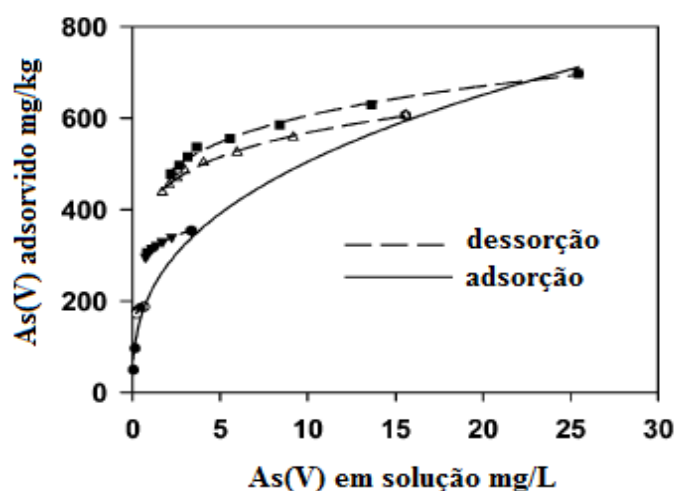


Figura 4.4 - Isotérmicas de adsorção e de dessorção do arsénio(V) em solos. Os símbolos correspondem a diferentes concentrações iniciais, de baixo para cima: 20, 40, 80 e 100 mg As/L (adaptado da Ref. ^[78])

Convém referir que estes estudos foram desenvolvidos em solos, que se comportam como materiais extremamente heterogêneos podendo os processos de sorção tirar partido dessa heterogeneidade como favorável à sorção. Assim, diz-se que a sorção do arsénio em solos é influenciada não só pela heterogeneidade do solo pois há heterogeneidade nos sítios de sorção bem como pela difusão lenta do adsorvato no adsorvente.

5 Procedimento experimental

5.1 Síntese de materiais híbridos celulose/sílica

Na síntese dos materiais híbridos celulose/sílica utilizou-se o TEOS (tetraetoxissilano) como precursor químico da fase inorgânica e, como fonte de fibra de celulose a pasta *kraft* branqueada proveniente da Portucel-Soporcel, gentilmente cedida pelo Instituto de Investigação da Floresta e Papel (RAIZ).

A pasta *kraft* branqueada (cerca de 15 g) foi previamente separada em pequenas fracções e colocada em água destilada (aproximadamente 1,5 L) por forma a obter uma consistência de 1 %. A suspensão de fibras de celulose foi deixada sob agitação durante 24 h com a finalidade de promover o intumescimento das fibras. Posteriormente a pasta foi filtrada e novamente separa em pequenas fracções.

A preparação das soluções inorgânicas teve lugar num copo de vidro de 1 L cujo conteúdo foi submetido a agitação mecânica (± 380 rpm). Sintetizaram-se três materiais híbridos de celulose/sílica: HCS-PA, HCS-Al e HCS-Ca, respectivamente, híbrido celulose/sílica-propilamina (centros activos com amina), híbrido celulose/sílica-alumina (centros activos com alumínio) e híbrido celulose/sílica-carbonato de cálcio (centros activos com cálcio).

Na preparação do HCS-PA foram utilizadas 8,3 moles de água acidificada com $1,17 \times 10^{-1}$ moles de ácido nítrico (catalisador) tendo-se adicionado 1,83 moles de precursor principal TEOS e, $6,38 \times 10^{-2}$ moles de precursor funcional 3-aminopropiltriethoxissilano (TEAP). A razão molar do precursor principal TEOS/precursor funcional TEAP foi de 28,7.

Para sintetizar o HCS-Al utilizaram-se 8,3 moles de água acidificada com $1,68 \times 10^{-2}$ moles de ácido nítrico (catalisador) tendo-se adicionado 2,16 moles de precursor principal TEOS e, $8,29 \times 10^{-2}$ moles de precursor funcional alumina. A razão molar do precursor principal TEOS/precursor funcional alumina foi de 26,1.

Foi igualmente sintetizado o HCS-Ca na qual foram usadas 5,5 moles de água acidificada com $1,12 \times 10^{-2}$ moles de ácido nítrico (catalisador) tendo-se adicionado 1,44

moles de precursor principal TEOS e, $4,22 \times 10^{-2}$ moles de precursor funcional carbonato de cálcio proveniente do esqueleto rígido do choco. Tendo em conta estas proporções a razão molar do precursor TEOS/precursor funcional CaCO_3 foi de 34,1.

Esta primeira etapa do método de síntese sol-gel designa-se hidrólise e, teve duração de aproximadamente 30 minutos facilmente observável a sua conclusão devido ao aspecto da mistura transitar de heterogéneo (emulsão) a homogéneo.

Seguidamente aumentou-se o pH da solução para valor superior ao ponto isoelectrico da sílica ($\text{pH}_i = 2$) com adição de $3,61 \times 10^{-1}$ moles de solução aquosa concentrada de amoníaco dando-se início à segunda etapa do referido método de síntese – condensação. As fibras de celulose previamente intumescidas foram adicionadas ± 10 minutos após a adição da base.

Terminada a síntese do material híbrido foi necessário proceder à sua filtração, separação em pequenos flocos e, por fim, desidratação térmica. Os HCS foram colocados na estufa à temperatura de 105°C durante cerca de 1 h e, arrefecidos em exsiccador até obtenção de massa constante sendo seguidamente armazenados em embalagens de plástico isolando-os da atmosfera e demais contaminantes químicos, físicos e/ou biológicos.

5.2 Síntese de arsenatos

5.2.1 Síntese de arsenato de alumínio

Na síntese do arsenato de alumínio usaram-se reagentes que continham o ião arsénio(V) e o ião alumínio, nomeadamente nitrato de alumínio $[\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ da Riedel-de Haën] e hidrogenoarsenato de amónio $[(\text{NH}_4)_2\text{HAsO}_4]$ da Analyticals] cuja razão molar foi de 1:3 embora tenha sido usado igual volume de solução.

Dadas as características do arsénio(V) houve necessidade de proceder à adição estratégica do ião alumínio para garantir que o arsénio(V) se encontrava sempre em concentração superior ao ião alumínio assim, os 30,0 mL de nitrato de alumínio com concentração 0,2 mol/L foram adicionados aos 30,0 mL de hidrogenoarsenato de amónio com concentração 0,6 mol/L.

Variou-se o tempo de adição dos reagentes com o objectivo de testar a sua influência nas características do produto final, no entanto, não se inferiu nada dado que não se formou nenhum precipitado. A montagem experimental usada para a realização desta síntese encontra-se ilustrada na Figura 5.2.



Figura 5.2 – Montagem usada na síntese do arsenato de alumínio



Figura 5.1 - Formação de uma suspensão de arsenato de alumínio (pH = 3)

A ausência da formação de precipitado esteve relacionada com o pH final da solução, tendo-se verificado que a solução apresentava $\text{pH} = 1$ foi necessário proceder ao aumento do pH com adição de algumas gotas de solução aquosa concentrada de amoníaco até atingir valor 3-4.

O aumento do pH não se mostrou eficiente para promover a precipitação do arsenato de alumínio, assim colocaram-se as 4 soluções com diferentes tempos de adição (3, 11, 15 e 360 minutos) no frigorífico durante 72 h. Após esse período removeram-se as soluções do frigorífico, aguardou-se que adquirissem a temperatura ambiente e procedeu-se à medição do pH dado que permanecia a ausência de qualquer precipitado.

Procedeu-se, novamente, à adição de solução aquosa de amoníaco concentrado para elevar o pH para 3 tendo-se verificado o aparecimento de uma suspensão com tonalidade branca, tal como se pode verificar na Figura 5.1. O pH desta suspensão foi controlado ao longo do tempo.

Uma alíquota de 5,0 mL de cada amostra com 63 e 180 dias de envelhecimento foi removida do erlenmayer, colocada ao ar livre até secar. Formou-se um sólido com aspecto de “cola”. Este sólido foi submetido a análises por espectroscopia de

infravermelho (FTIR), difracção de raio-X, TGA, SEM e TEM cujos resultados são mostrados na discussão dos resultados (6.3.1).

5.2.2 Síntese de hidrogenoarsenatos de estrôncio

Para sintetizar hidrogenoarsenatos de estrôncio foram usados os reagentes hidrogenoarsenato de amónio $[(\text{NH}_4)_2\text{HAsO}_4]$ da Analyticals] e, acetato de estrôncio $[(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Sr}\cdot\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}]$ do BDH Laboratory chemicals group] para preparar soluções com concentração, respectivamente, $\pm 0,1 \text{ mol/L}$ e $\pm 0,2 \text{ mol/L}$.

A adição do hidrogenoarsenato de amónio ao acetato de estrôncio foi efectuada num balão completamente isolado da atmosfera no qual se fez borbulhar nitrogénio (N45) para garantir uma atmosfera livre de dióxido de carbono e, foi mantida com agitação magnética durante o tempo de adição. A Figura 5.3 ilustra a montagem empregada nesta síntese.



Figura 5.3 - Montagem usada na síntese de hidrogenoarsenatos de estrôncio

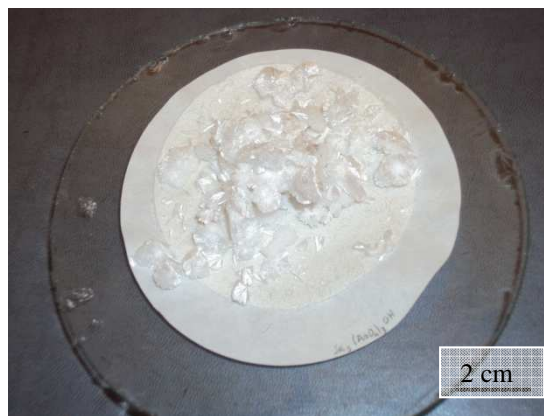


Figura 5.4 - Cristais da reacção de síntese de hidrogenoarsenatos de estrôncio

A adição dos 2 reagentes demorou aproximadamente 30 minutos tendo havido controlo do pH no final da adição verificando-se que o valor de pH se encontrava a 7,2. Adicionaram-se algumas gotas de solução aquosa concentrada de amoníaco (NH_3 da Fluka) para elevar o pH para 9. Cessou-se a agitação e deixou-se a reacção decorrer durante 72 h ao fim das quais se verificou que se formaram cristais tais como aqueles

que se observam na Figura 5.4. Após as 72 h de reacção voltou-se a medir o pH observando-se um decréscimo do pH de 9 para 8,1.

A massa de cristais formados foi de 5,4615 g. Uma fracção desta amostra foi usada na caracterização do produto formado, nomeadamente, foi usada como amostra para FTIR, DRX, TGA, DSC, SEM e TEM. Uma amostra da água-mãe de solução onde os cristais se formaram foi enviada para ICP-MS para quantificar a concentração total de arsénio e de estrôncio.

5.2.3 Síntese de arsenato e cloreto de estrôncio

O arsenato e cloreto de estrôncio foi sintetizado recorrendo à preparação de duas soluções uma das quais de hidrogenoarsenato de amónio $[(\text{NH}_4)_2\text{HAsO}_4]$ da Analyticals] e uma solução de carbonato de estrôncio $[\text{SrCO}_3]$ da Merck]. A massa de carbonato de estrôncio ($\pm 7,5$ g) foi previamente dissolvida em ácido clorídrico (HCl da Fluka) a 0,1 mol/L tendo havido necessidade de baixar o pH para valores próximos de 3-4 para ocorrer a completa dissolução, formando-se cloreto de estrôncio na solução. No entanto, antes de dar início à adição do hidrogenoarsenato de amónio teve que se promover o aumento de pH até 4. Por fim, a solução de hidrogenoarsenato de amónio com concentração 0,12 mol/L foi adicionada à solução que contem o cloreto de estrôncio tendo demorado aproximadamente 30 minutos o tempo de adição sempre com agitação magnética e com isolamento do meio reaccional. Utilizou-se para tal um balão como armazenamento de nitrogénio (N45) que, de forma controlada lançava nitrogénio no meio reaccional (Figura 5.5). No momento final da adição mediu-se o pH da solução obtida e, houve necessidade de aumentar o pH até 9. A reacção ficou a decorrer durante 72 h em ambiente isolado da atmosfera e sem agitação magnética.

Convém referir que as soluções de partida foram preparadas com água sem dióxido de carbono que, para o efeito, foi fervida água destilada com nitrogénio a borbulhar e, colocada a arrefecer igualmente em reservatório cujo dióxido de carbono não coexistisse.

Após 72 h verificou-se a formação de uma rede de cristais que, macroscopicamente pareciam ser formados por um aglomerado de “agulhas” tendo-se corroborado esta ideia

através da observação dos mesmos à lupa biocular. A massa dos cristais (Figura 5.6) obtidos foi de 3,679 g e uma pequena fracção desta massa foi usada na caracterização.



Figura 5.5 - Montagem usada na síntese de arsenato e cloreto de estrôncio



Figura 5.6 - Cristais da reação de síntese de arsenato e cloreto de estrôncio

5.3 Teste dos materiais híbridos celulose/sílica na remoção do arsénio das águas

Os materiais HCS sintetizados foram testados em soluções cujas composições eram bem conhecidas por forma a averiguar a capacidade de remoção, por sorção, do arsénio contido nessas soluções.

Os ensaios experimentais foram realizados em modo descontínuo (Figura 5.7) onde todos os componentes são adicionados no tempo zero ($t = 0$ minutos) e, após concluído o ensaio são removidos os componentes separadamente, é medido o pH da solução final e também se colhem amostras para quantificar a concentração total quer de arsénio (As) quer de sódio (Na) por ICP-MS.

Como é possível observar na Figura 5.7 um determinado volume de adsorvato (50-100 mL) com pH próximo de 3 foi colocado num erlenmeyer de 100 mL ao qual se

adicionou no $t = 0$ o adsorvente ($0,5 \text{ g} < m_{\text{adsorvente}} < 1 \text{ g}$) permanecendo este em contacto com a solução durante um período de tempo que pode variar entre 1-6 h.

Assim, preparou-se uma solução (solução-mãe) cuja força iónica era igual a $1 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ e, outra solução sem força iónica constante no entanto, ambas as soluções apresentavam pH ~ 3 . Para promover o controlo da força iónica usou-se cloreto de sódio (NaCl) e, ácido clorídrico (HCl) com, respectivamente, massa rigorosamente pesada e concentração rigorosamente conhecida.



Figura 5.7 - Montagem experimental usada nos ensaios de sorção de arsénio (à esquerda) e, HCS-PA (à direita)

Vários ensaios com variação da concentração inicial de arsénio, tempo de contacto do HCS com a solução e, força iónica (constante ou não) foram realizados por forma a verificar as variáveis que influenciavam o processo de sorção do arsénio pelos materiais HCS.

5.4 Caracterização dos materiais sólidos e soluções

Os materiais híbridos de celulose/sílica sintetizados foram caracterizados através de técnicas de espectroscopia de absorção no infravermelho (FTIR), espectroscopia de RMN de ^{13}C e ^{29}Si , análise termogravimétrica, análise de imagem por microscópica electrónica, difracção de raio-X, porosidade e área superficial.

Os arsenatos sintetizados foram caracterizados através de técnicas de espectroscopia de absorção no infravermelho (FTIR), análise termogravimétrica, análise de imagem por microscopia e difracção de raio-X. Também foi quantificada a concentração de arsénio e estrôncio de algumas das soluções onde se formaram os cristais através de ICP-MS.

Os espectros de infravermelho (FTIR) foram produzidos no espectrómetro Mattson 7000 com transformada de Fourier (FT) operando em modo transmitância com resolução de $4,0\text{ cm}^{-1}$ e foram realizados 128 varrimentos. As amostras foram analisadas sob a forma de pastilha (amostra e brometo de potássio).

A ressonância magnética nuclear de ^{13}C no estado sólido (RMN de ^{13}C) foi realizada no espectrómetro Bruker Avance 400 com frequência de 9 kHz no modo CP-MAS (Cross Polarized – Magic Angle Spinnig) e, os parâmetros de aquisição foram: 4 μs de pulso, 2 ms de tempo de contacto e 4 s o intervalo entre pulsos.

A ressonância magnética nuclear de ^{29}Si no estado sólido (RMN de ^{29}Si) foi realizada também no espectrómetro Bruker Avance 400. A amostra do material HCS-PA foi empacotada num rotor de zircónio e rodada a uma frequência de 5 kHz segundo o modo CP-MAS (ângulo mágico igual a $54,74^\circ$). Os parâmetros de aquisição foram: 4 μs de pulso, 8 ms de tempo de contacto e 60 s o intervalo entre pulsos.

A análise termogravimétrica (TGA) foi realizada no equipamento Shimadzu TGA-50 com velocidade de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ entre os $27\text{--}800\text{ }^\circ\text{C}$ sob atmosfera de nitrogénio para os HCS-PA e HCS-Al no entanto, para o HCS-Ca e para as fases sólidas sintetizadas usou-se atmosfera de ar, consumindo $8\text{--}10 (\pm 0,001)\text{ mg}$ de amostra.

A calorimetria diferencial de varrimento (DSC) dos materiais híbridos foi realizada no equipamento Shimadzu DSC-50 com velocidade de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ entre $25\text{--}250\text{ }^\circ\text{C}$ sob atmosfera de nitrogénio. Foram pesadas $3,5\text{--}4,5 (\pm 0,001)\text{ mg}$, aquecidas até $250\text{ }^\circ\text{C}$ e, arrefecidas até à temperatura ambiente com velocidade de arrefecimento de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

A análise de imagem microscópica foi realizada no microscópio electrónico de varrimento SEM, analítico e de alta resolução, de emissão Schottky (SE), marca Hitachi, modelo SU-70, equipado com detectores de electrões secundários e retrodifundidos, microanálise de dispersão de energia de raio-X/EDS (Bruker modelo QUANTAX 400) e, unidade de refrigeração com circuito fechado de água.

As amostras (materiais HCS e fases sólidas sintetizadas) foram coladas na superfície da fita de carbono que, por sua vez, foi fixada a um suporte metálico e, posteriormente o conjunto foi coberto por um filme de carbono, isto é, foi criada a condução da superfície

para a mesma ser detectada pelo SEM dado que as amostras apresentavam comportamento isolador.

As amostras dos arsenatos sintetizados foram observadas ao microscópio electrónico de transmissão Hitachi H9000 (TEM) tendo-se recolhido várias imagens e, nos casos em que foi possível fez-se difracção de electrões.

Os difractogramas de raio-X foram obtidos a partir de um difractómetro de raios-X Philips X'Pert que usava como fonte Cu $K\alpha$ ($\lambda = 0,154$ nm) no intervalo 2θ entre 3,5-70 ° com velocidade de varrimentos 0,04 °/s.

Recorreu-se ao difractómetro Bruker Smart Apex (radiação monocromática Mo $K\alpha$ $\lambda = 0,71073$ nm) para proceder ao estudo do monocristal com o objectivo de definir os parâmetros da célula unitária do hidrogenoarsenato de estrôncio di-hidratado.

As características relativas à textura dos materiais híbridos foram determinadas através da colheita de dados emitidos pelo seguinte equipamento: Micromeritics BET Analyzer Gemini 2380 que determina os parâmetros da superfície com dosagem rápida e precisa do gás adsorvido (nitrogénio) sem ultrapassar a pressão devido ao facto de conter bombas de vácuo. O equipamento também permite obter as distribuições de Barret-Joyner-Halenda (BJH) do volume dos poros. Este equipamento determina as isotérmicas de equilíbrio de adsorção através do método manométrico estatístico.

A solução-mãe onde algumas das fases sólidas se formaram foi submetida a análise por ICP-MS no equipamento ICP-MS Thermo X Series tendo por objectivo quantificar a concentração total de arsénio e estrôncio presente na solução.

6 Apresentação e discussão dos resultados

6.1 Caracterização dos materiais híbridos celulose/sílica

Na síntese dos materiais HCS foram empregadas diferentes quantidades de celulose, sílica e precursor funcional, Quadro 6.1.

Quadro 6.1 – Percentagem de celulose, sílica e precursor funcional usadas na síntese dos HCS

Híbrido	$m_{(\text{híbrido seco})}/g$	% Celulose	% Sílica	% Precursor funcional
HCS-PA	26,2464	59,9		40,1
HCS-Al	56,6420	27,5	57,6	14,9
HCS-Ca	24,6689	40,8	42,1	17,1

No Quadro 6.1 observa-se que o HCS que obteve maior massa foi, claramente, o HCS-Al tendo-se obtido aproximadamente 57 g de material. Este mesmo material é o que usou menor percentagem de celulose na síntese do compósito e, maior percentagem de sílica com uma percentagem de alumina de aproximadamente 15 %. Na síntese do HCS-Ca foram usadas quantidades semelhantes quer de celulose quer de sílica no entanto, a percentagem de precursor funcional não foi além dos 18 %. Na síntese do material HCS-PA, fez-se uma mistura com aproximadamente 60% de celulose e 40% de componentes inorgânicos necessários para a produção da rede de sílica.

A quantidade de cada constituinte nos materiais HCS afecta a morfologia e, consequentemente as propriedades físicas e químicas destes materiais.

6.1.1 Análises espectroscópicas

Espectroscopia de absorção no infravermelho

Através dos espectros de infravermelho (Figura 6.1) é possível constatar a presença de bandas características da sílica, designadamente $\sim 1085\text{ cm}^{-1}$, $\sim 795\text{ cm}^{-1}$ e, $\sim 460\text{ cm}^{-1}$

que correspondem, respectivamente, à elongação linear assimétrica, ν_{as} (Si-O-Si), elongação linear simétrica, ν_s (Si-O-Si) e deformação δ (O-Si-O). As últimas duas bandas estão bem definidas, porém a primeira ($\sim 1085\text{ cm}^{-1}$) parece estar sobreposta com uma banda larga entre 1025 e 1150 cm^{-1} atribuída à deformação da ligação O-H dos álcoois primários e secundários da celulose. Seria de esperar que nesta região (1000 - 1150 cm^{-1}) surgisse a vibração Si-O-C que permitiria averiguar a existência ou não da ligação química da sílica à celulose, contudo, a sobreposição de diversas bandas nessa região do espectro não permite tirar quaisquer outras conclusões.

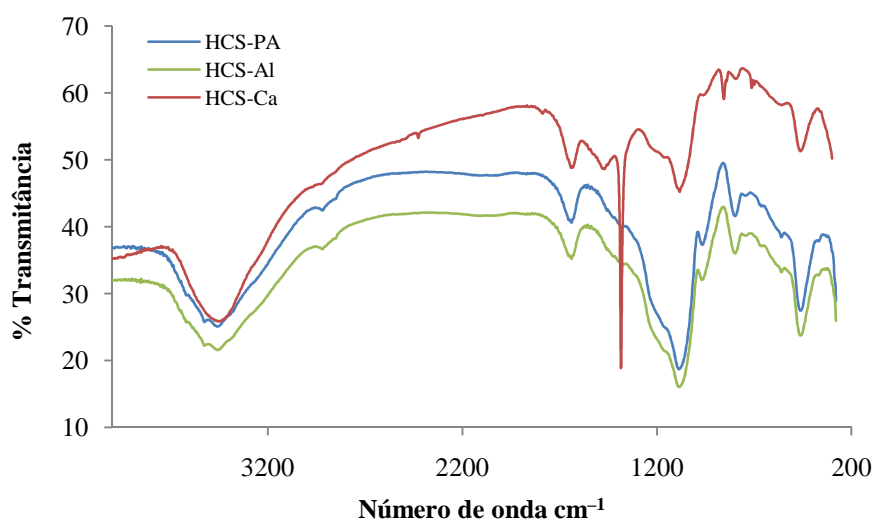


Figura 6.1 - Espectros de FTIR dos materiais híbridos de celulose/sílica

É ainda verificável a elongação linear correspondente às ligações Si-OH e Si-O⁻ que aparecem no espectro a $\sim 950\text{ cm}^{-1}$.

São igualmente identificáveis as bandas que surgem: uma a $\sim 1650\text{ cm}^{-1}$ que é atribuída a deformação que comprova a presença de ligações dos grupos hidroxilo (OH) de álcoois primários e secundários da celulose e, a outra a $\sim 3400\text{ cm}^{-1}$ relativa à elongação linear da ligação O-H dos grupos silanol e das moléculas de água presentes nos materiais híbridos. A $\sim 1650\text{ cm}^{-1}$ também poderiam surgir vibrações da ligação C=N relativa à propilamina e, próximo dos $\sim 2900\text{ cm}^{-1}$ surge uma banda correspondente às vibrações ν_{C-H} da cadeia propílica do HCS-PA.

Apesar de ténue, a $\sim 1220\text{ cm}^{-1}$ existe uma banda que corresponde à sílica cíclica (SiO)₆, vulgarmente presente em materiais híbridos de celulose/sílica.

Através da Figura 6.1 pode-se inferir que os espectros de FTIR dos materiais HCS-PA e HCS-Al são muito semelhantes e coincidentes já o espectro de FTIR do material HCS-Ca apresenta inúmeras semelhanças com os espectros dos materiais anteriormente referidos no entanto, foram detectadas as bandas a ~ 1295 , $\sim 1417\text{ cm}^{-1}$. A banda de absorção a $\sim 1295\text{ cm}^{-1}$ é relativa aos nitratos e, a banda de absorção a $\sim 1417\text{ cm}^{-1}$ refere-se ao estiramento antissimétrico (ν) do CO_3^{2-} e, encontra-se presente em materiais e compostos que contenham carbonatos.

Em suma, os espectros de FTIR permitiram identificar bandas características da sílica nos materiais híbridos no entanto, não foi possível comprovar a ligação química da sílica à fibra de celulose devido à sobreposição de bandas características da celulose.

Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear

O espectro de RMN CP-MAS de ^{13}C do HCS-PA (Figura 6.2) ilustra os sinais relativos aos carbonos da matriz celulósica bem como sinais relativos à propilamina usada na síntese do mesmo material, ver Quadro 6.2. Os sinais com frequência ~ 105 , 89 , 82 , 75 , 72 , 65 e 59 ppm permitiram inferir que não ocorreu modificação química da celulose com a imobilização da sílica nas fibras de celulose uma vez que esses são os desvios químicos dos carbonos da celulose^[59].

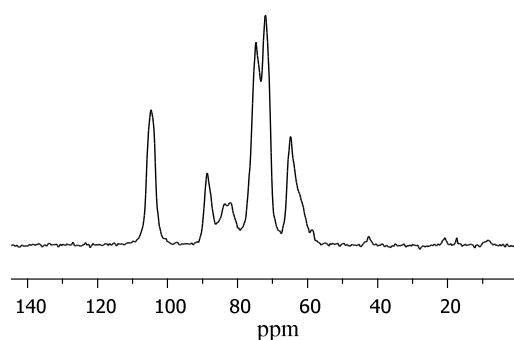


Figura 6.2- Espectro de RMN CP-MAS de ^{13}C do HCS-PA

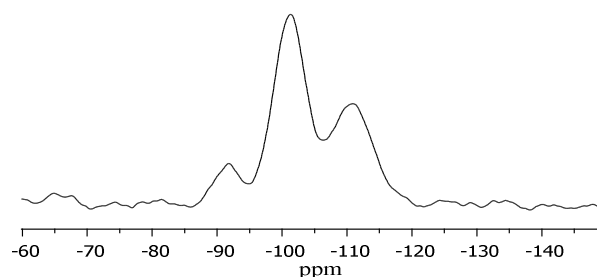
Quadro 6.2 - Atribuição dos sinais observados por RMN de ^{13}C no estado sólido

$\delta\text{ ppm}$	Correspondência com a estrutura do híbrido
8,67	C do CH_2 do grupo propil
17,44	C da hidrólise incompleta TEOS
20,87	C do CH_2 do grupo propil
42,57	C do CH_2 do grupo $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2$ (propilamina)
58,78	C-6 amorfo
64,90	C-6 cristalino
72-75	C-2,3,5
82,15	C-4 amorfo
88,75	C-4 cristalino
104,73	C-1

Os sinais com desvio químico inferior a 50 ppm correspondem a sinais dos carbonos da propilamina bem como a grupos OEt que resultam da hidrólise incompleta do TEOS. A presença de um sinal com desvio químico ~21 ppm indica a presença da amina protonada. Tendo em conta a intensidade dos sinais dos carbonos da celulose e da propilamina verifica-se que a propilamina se encontra em reduzida quantidade neste híbrido.

O espectro de RMN de ^{13}C do HCS-Al (não efectuado) esperar-se-ia que apresentasse em comum com o espectro do HCS-PA os sinais da matriz celulósica bem como sinais que correspondem a grupos OEt que resultam da hidrólise incompleta do TEOS.

Apesar de não ter sido efectuado o espectro de RMN de ^{13}C do HCS-Ca seria de esperar mais um sinal para além dos sinais previstos para o HCS-PA dado que este material híbrido tem na sua composição carbonato de cálcio.



Quadro 6.3 - Atribuição dos sinais observados por RMN de ^{29}Si no estado sólido

δ ppm	Correspondência
-91,81	Q^2
-101,33	Q^3
-110,92	Q^4

Figura 6.3- Espectro de RMN CP-MAS de ^{29}Si do HCS-PA

Após análise crítica do espectro de RMN CP-MAS de ^{29}Si do HCS-PA (Figura 6.3) infere-se a existência de sinal a cerca de -101 ppm relativo às estruturas Q^3 que representam a ligação da sílica a 3 átomos de oxigénio (primeira esfera de coordenação) e, cada um por sua vez ligado a um átomo de silício (segunda esfera de coordenação). Ainda se observam mais 2 picos com menor intensidade que surgem a cerca de -92 e -111 ppm que correspondem, respectivamente, a estruturas do tipo Q^2 e Q^4 (Quadro 6.3). A inexistência do sinal a cerca de -81 ppm indica a ausência das estruturas do tipo Q^1 . Assim, a sílica forma uma rede constituída por unidades cíclicas (estruturas do tipo Q^3) interligadas por pontes de oxigénio (estruturas do tipo Q^4)^[59].

A utilização da espectroscopia de ressonância magnética foi importante na medida em que permitiu averiguar a não modificação química da estrutura da celulose após

imobilização da sílica funcionalizada pela propilamina nas fibras de celulose. Foi igualmente fundamental identificar a formação de uma rede de sílica constituída essencialmente por unidades cíclicas interligadas por pontes de oxigénio. Convém referir que a abundância relativa do silício é apenas 4,7 % (núcleo diluído) o que implica que, aquando da utilização desta técnica de caracterização houve necessidade de colocar maior quantidade de amostra no rotor que, por sua vez, também teve que ser de maiores dimensões portanto, girou com menor velocidade e, conseqüentemente a resolução do espectro (razão sinal/ruído) não é a melhor.

6.1.2 Análises térmicas

Através da Figura 6.4 é possível inferir a percentagem de massa que cada material perdeu com o aquecimento até aos 700 °C (no caso do HCS-Al até aos 800 °C).

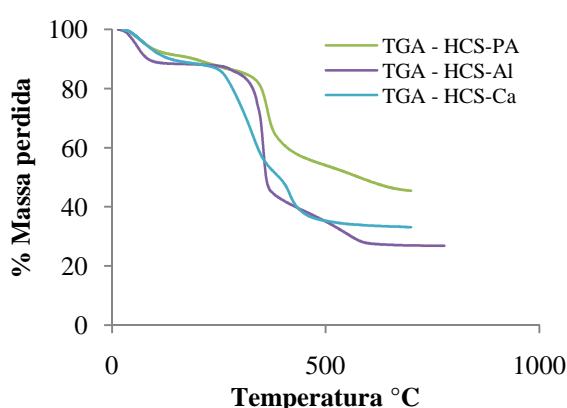


Figura 6.4 - Curvas TGA dos materiais HCS

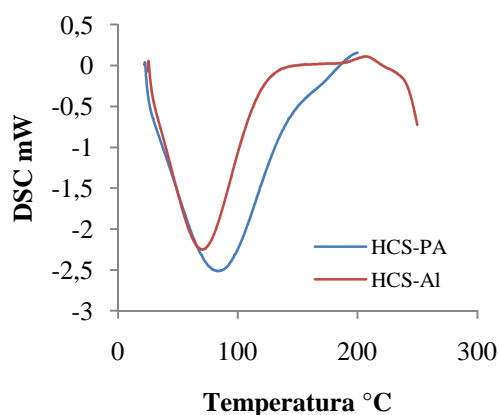


Figura 6.5 - Curvas DSC dos materiais HCS-PA e HCS-Al

Convém realçar que o material HCS-PA perdeu aproximadamente 55 % da massa inicial no entanto, desta quantidade, 10,1 % podem ser consideradas perdas de água (adsorvida) que ocorrem quando o material é aquecido até à temperatura de ~195 °C. O material HCS-Al sofreu uma diminuição de massa na ordem dos 73 % dos quais ~12 % são relativos a reacções de desidratação. O material HCS-Ca perdeu aproximadamente 67 % da sua massa quando foi submetido àquele intervalo de temperatura podendo-se afirmar que desta massa perdida 12 % correspondem a água perdida nas reacções de desidratação. A interpretação da TGA é mais fácil recorrendo ao Quadro 6.4:

Quadro 6.4 - Dados da TGA dos materiais HCS

<i>Amostra</i>	<i>Perda inicial de massa</i>		<i>Pirólise</i>		<i>Perda final de massa</i>	
	<i>T / °C</i>	<i>% massa perdida</i>	<i>T / °C</i>	<i>% massa perdida</i>	<i>T / °C</i>	<i>% massa perdida</i>
HCS-PA	23,06-195,4	10,1	195,5-400,0	28,6	400,2-699,8	15,8
HCS-Al	14,20-210	12,0	210,2-368	42,1	368,2-777,6	19,2
HCS-Ca	23,17-213,9	12,0	214,1-450,1	50,2	450,3-699,9	4,6

Portanto, considera-se que a perda de massa dos materiais HCS ocorre em 3 etapas: a primeira corresponde à reacção de desidratação da água adsorvida na superfície dos materiais, a 2ª etapa à pirólise da celulose e, a 3ª etapa à carbonização do material.

Seria de esperar que a temperatura de degradação térmica dos materiais híbridos de celulose/sílica fosse mais elevada que a temperatura de degradação térmica da celulose que ocorre a aproximadamente 305 °C^[59] devido ao facto de existirem interacções fortes entre a fase orgânica (celulose) e a fase inorgânica do híbrido (sílica) que podem ser ligações de hidrogénio fortes e, possivelmente ligações covalentes. Experimentalmente verificou-se que o HCS-PA apresenta temperatura de degradação térmica igual a 340 °C, o HCS-Al degrada-se a 330 °C e, o HCS-Ca apesar de difícil de quantificar devido ao formato da curva, estima-se que seja próxima de 300 °C. Dois dos materiais comportam-se, termicamente, como materiais híbridos no entanto, o material HCS-Ca apresenta comportamento desviante ao nível do aspecto da curva que influencia directamente a determinação da temperatura de degradação térmica deste material. Apesar de muito próxima da temperatura de degradação térmica da celulose (305 °C) a temperatura de degradação térmica deste material é mais baixa que a da celulose podendo, tal facto ser justificado pela percentagem semelhante quer de celulose quer de sílica (~ 41 %) que este material contém. Poderia colocar em causa a degradação térmica dos carbonatos no entanto, a essa temperatura é pouco provável que se verifique dado que estes se degradam termicamente a temperaturas superiores a 600 °C.

O comportamento da curva TGA do HCS-Ca poderá ter sido desviado do que estaríamos à espera pelo facto de esta TGA ter sido realizada em atmosfera de ar em vez da atmosfera de nitrogénio como se efectuou para os restantes materiais HCS. Vários

autores referem esta divergência no comportamento das curvas quer de TGA quer de DSC quando realizadas em atmosferas diferentes^[83].

Uma vez que se utilizou uma matéria-prima de origem renovável (na produção do HCS-Ca) cuja composição exacta não é conhecida pelo menos ao nível de elementos químicos residuais dada a impossibilidade de realizar análise elementar em tempo útil dado que o equipamento se encontrava avariado.

Para a caracterização do carbonato de cálcio colhido do esqueleto duro do choco foi recolhida amostra suficiente para efectuar espectroscopia de infravermelho, TGA e difracção de raio-X. Comprovou-se a existência de bandas de absorção características do carbonato de cálcio (mineral: aragonite) a 705, 852, 1081, 1490, 1791 e a 2522 cm^{-1} no espectro de FTIR. Também se verifica uma banda de absorção a 3453 cm^{-1} relativa à presença de humidade na amostra, ver Figura 6.6. Nesta mesma figura é possível comparar os espectros FTIR do material HCS-Ca e da matéria-prima usada na sua síntese.

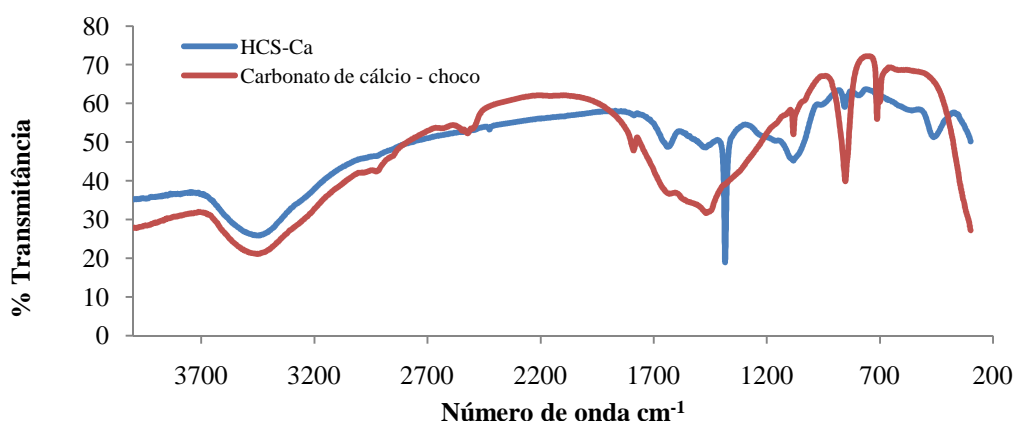


Figura 6.6 - Espectro FTIR do material HCS-Ca e do CaCO_3 proveniente do choco

A informação fornecida pela análise termogravimétrica (Figura 6.7) permitiu inferir que a degradação térmica do carbonato de cálcio ocorre a aproximadamente 300 °C no entanto, apenas se verifica a perda de aproximadamente 6,6 % da massa quando esta é aquecida até aos 700 °C dos quais 1 % corresponde a perdas de água por desidratação que ocorreram até aos 100 °C.

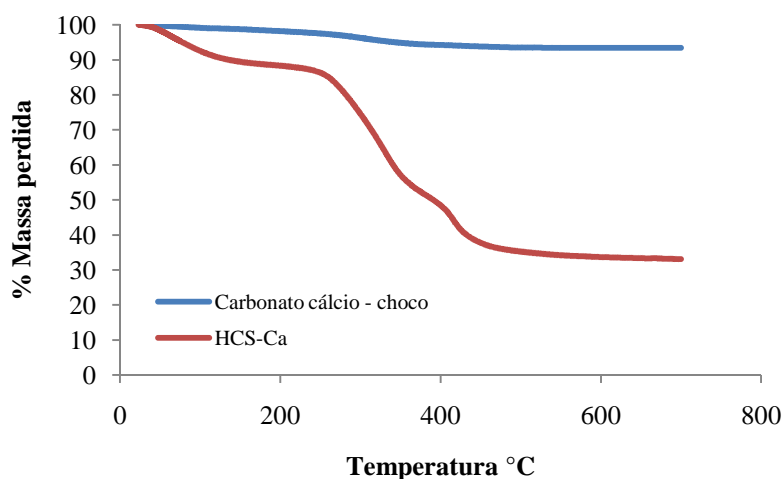


Figura 6.7 - Curvas TGA do HCS-Ca e do CaCO_3 proveniente do choco, analisadas em atmosfera de ar

O difractograma de raio-X, Figura 6.8, corroborou a existência de água demonstrada pela TGA e pelo FTIR dada a existência de picos com $2\theta \leq 10^\circ$, a partir deste também se comprovou a coincidência dos picos com 2θ muito semelhantes aos picos da Aragonite (mineral de CaCO_3).

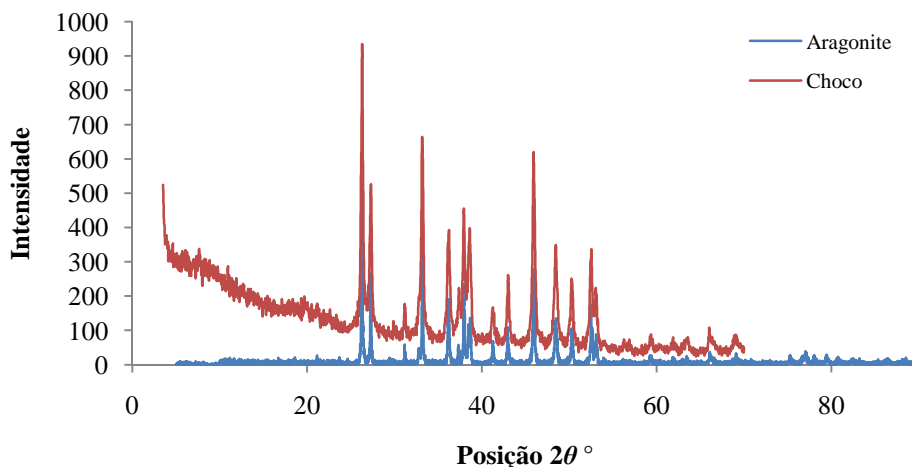


Figura 6.8 - Difractograma de raio-X da aragonite e do CaCO_3 proveniente do choco

Retomando os dados colhidos nas curvas de TGA (Figura 6.4) e nas curvas de DSC (Figura 6.5) relativos aos materiais HCS-PA e HCS-Al é possível constatar a existência de picos endotérmicos, respectivamente, a 84°C e a $70,5^\circ\text{C}$ que correspondem à perda de moléculas de solvente (água).

Na Figura 6.5 também é possível comprovar a existência de reacções exotérmicas no material HCS-Al no intervalo de temperatura [148-221] °C correspondendo à ligação do componente inorgânico às fibras de celulose conferindo assim maior rigidez à estrutura do material.

Em suma, os três materiais HCS sintetizados têm curvas de TGA semelhantes. Ao nível da temperatura de degradação térmica dois desses materiais apresentam temperatura de degradação térmica superior à celulose (HCS-PA e HCS-Al) e, um deles apresenta temperatura de degradação térmica inferior à celulose (HCS-Ca) o que não seria de esperar. Este resultado justifica-se devido à utilização de matéria-prima na síntese com propriedades térmicas muito semelhantes às propriedades finais do HCS-Ca e, pelo facto de se ter realizado a TGA com atmosfera de ar em vez de atmosfera de nitrogénio.

6.1.3 Análise de imagem microscópica

Através da análise por SEM conseguiu-se utilizar a profundidade do campo para simular a morfologia tridimensional da superfície das amostras. Assim, as imagens capturadas apresentam zonas mais claras e zonas mais escuras correspondendo, respectivamente, a zonas mais próximas e mais distantes.

A Figura 6.9 mostra as imagens obtidas por SEM (aceleração 4,0 kV) para os diferentes materiais HCS sintetizados. Apesar de haver elementos comuns a todos eles (celulose e sílica) a morfologia e a topografia identificada diferem significativamente.

Na imagem do HCS-PA contida na Figura 6.9 *1a* foram detectadas as fibras de celulose com superfície suavemente alterada pela sílica contendo a propilamina. Como a Figura 6.9 *1b* se encontra mais ampliada é possível observar a superfície rugosa das fibras de celulose reforçadas com sílica contendo a propilamina. Uma imagem deste mesmo material (colhida com aceleração 15,0 kV e ampliada 1000x) foi usada como mapa para identificar a distribuição dos elementos químicos na superfície dessa amostra, ver Figura 6.10.

Tal como se pode constatar na Figura 6.10 predomina a cor verde que representa a distribuição do carbono. Partindo do pressuposto que o carbono apenas existe nas fibras de celulose já que estas são constituídas por unidades de homopolissacarídeos (β -D-glucopiranosose). Não surpreende que a celulose seja o constituinte mais abundante no

mapa deste material, estando este resultado coerente com os dados do Quadro 6.1. Embora não seja muito evidente devido ao facto das cores não apresentarem o melhor contraste, a distribuição do silício e do nitrogénio é uniforme porém, percebe-se que a quantidade de silício seja ligeiramente superior à de nitrogénio.

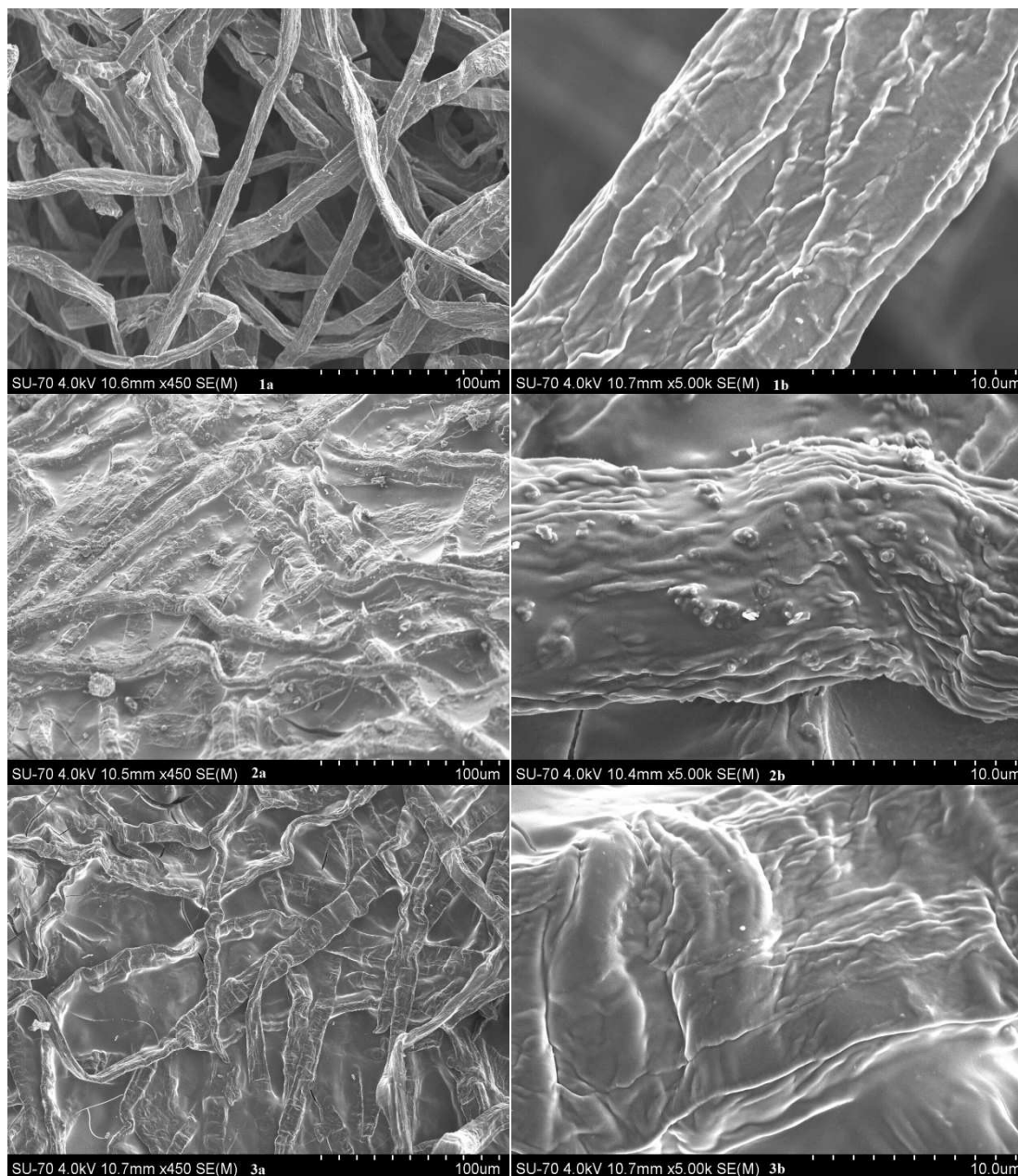


Figura 6.9 - Imagens SEM dos materiais: 1: HCS-PA, 2: HCS-Al, 3: HCS-Ca. As imagens com a designação *a* encontram-se ampliadas 450x e, as imagens com a designação *b* estão ampliadas 5000x

A imagem SEM do HCS-Al encontra-se representada na Figura 6.9 2a podendo observar-se inúmeras diferenças quando se compara esta imagem com a mesma Figura 6.9 1a das quais se destaca o aspecto vítreo do material HCS-Al.

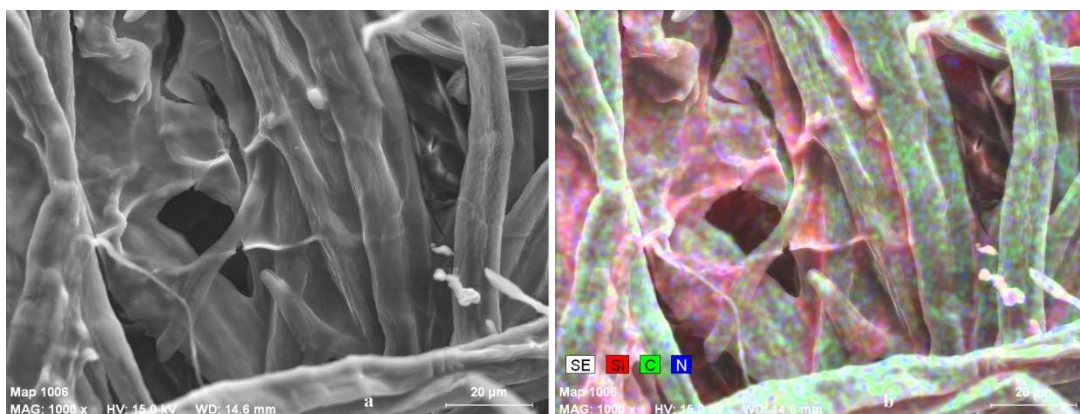


Figura 6.10 - Imagem SEM do HCS-PA. *a*: imagem a partir do qual se fez o mapa de distribuição dos elementos químicos silício (Si), carbono (C) e nitrogénio (N), *b*: mapa de distribuição desses elementos

Com a ampliação de uma fibra de celulose verificou-se que esta estava recoberta, de uma forma mais ou menos uniforme, por uma camada de uma substância homogênea que, sobre esta estão depositados alguns grânulos com dimensões próximas de 1 µm. Seguidamente foi fotografada uma imagem deste material, com ampliação de 1000x e, com aceleração de 15,0 kV estando o resultado final mostrado na Figura 6.11. Segundo esta figura, a predominância dos elementos químicos por ordem decrescente é a seguinte: silício > carbono > alumínio o que está de acordo com os dados do Quadro 6.1.

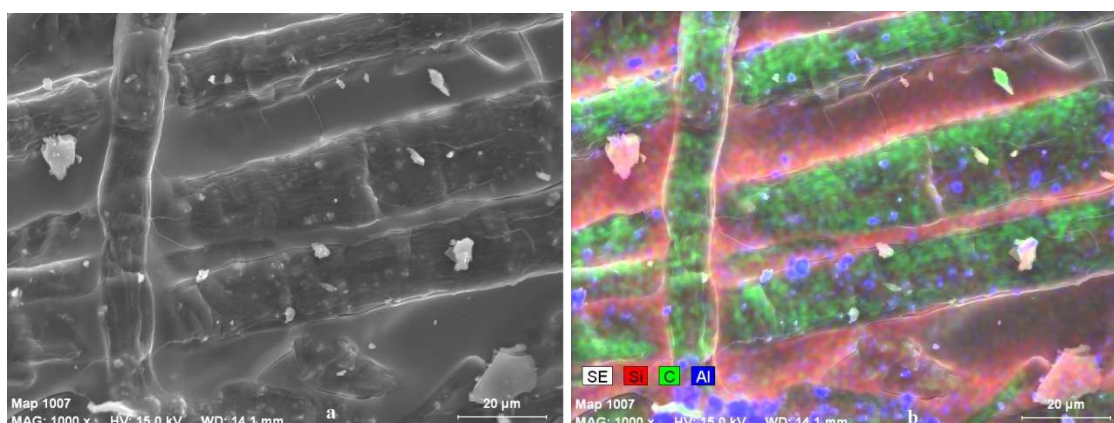


Figura 6.11 - Imagem SEM do HCS-Al. *a*: imagem a partir do qual se fez o mapa de distribuição dos elementos químicos silício (Si), carbono (C) e alumínio (Al), *b*: mapa de distribuição desses elementos

Este material parece ter maior porosidade que o HCS-PA e, com menor diâmetro cada poro. Os interstícios entre as fibras de celulose encontram-se ocupados por silício e

alumínio tendo provavelmente formado um silicato de alumínio, daí o aspecto vítreo nessa zona do material.

O material HCS-Ca apresenta algumas semelhanças com o material HCS-Al uma vez que, ambos apresentam imagens com aspecto vítreo. A Figura 6.9 *1a* mostra as fibras de celulose aprisionadas num meio vítreo no entanto, se ampliarmos uma dessas fibras (Figura 6.9 *2b*) verifica-se que nela se depositou uma camada que conferiu uma rugosidade adicional à fibra de celulose. Tal como se pode comprovar pelo mapa da distribuição dos elementos químicos (Figura 6.12) o silício e a celulose surgem com percentagem de distribuição muito semelhante e, o cálcio existe em muito menor quantidade, no entanto, distribuído de uma forma homogénea.

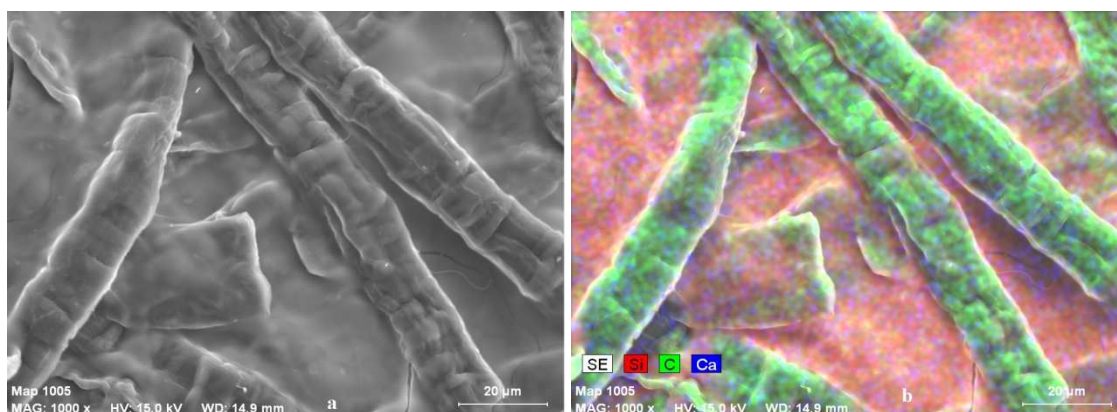


Figura 6.12 - Imagem SEM do HCS-Ca. *a*: imagem a partir do qual se fez o mapa de distribuição dos elementos químicos silício (Si), carbono (C) e cálcio (Ca), *b*: mapa de distribuição desses elementos

Os resultados obtidos através do SEM, nomeadamente os resultados do mapa de distribuição dos 3 elementos químicos (silício, carbono, cálcio) para este material HCS-Ca também estão de acordo com os dados constantes no Quadro 6.1.

A microscopia de imagem revelou ser uma técnica complementar contribuindo com informações adicionais para a caracterização dos materiais HCS. Assim, além de ter sido possível observar as fibras de celulose reforçadas foi também possível efectuar um mapa que permitiu observar a distribuição dos diferentes elementos químicos numa determinada zona da amostra. Apesar do método sol-gel ser muito prático e versátil, neste caso concreto os materiais obtidos não podem ser considerados homogéneos pois têm elevadas diferenças ao nível do tamanho de cada floco bem como a distribuição da camada de reforço da fibra de celulose parece não ser homogénea havendo locais

(intersecção de fibras) que se suspeita que ocorra um depósito mais evidente da sílica em comparação com outras zonas das fibras.

6.1.4 Difracção de raio-X

O difractograma que se segue, Figura 6.13, reflecte o padrão de difracção de raio-X das amostras dos materiais HCS sintetizados. Todos os difractogramas reproduzem a presença de água nos materiais devido à existência de sinais com $2\theta \leq 10^\circ$.

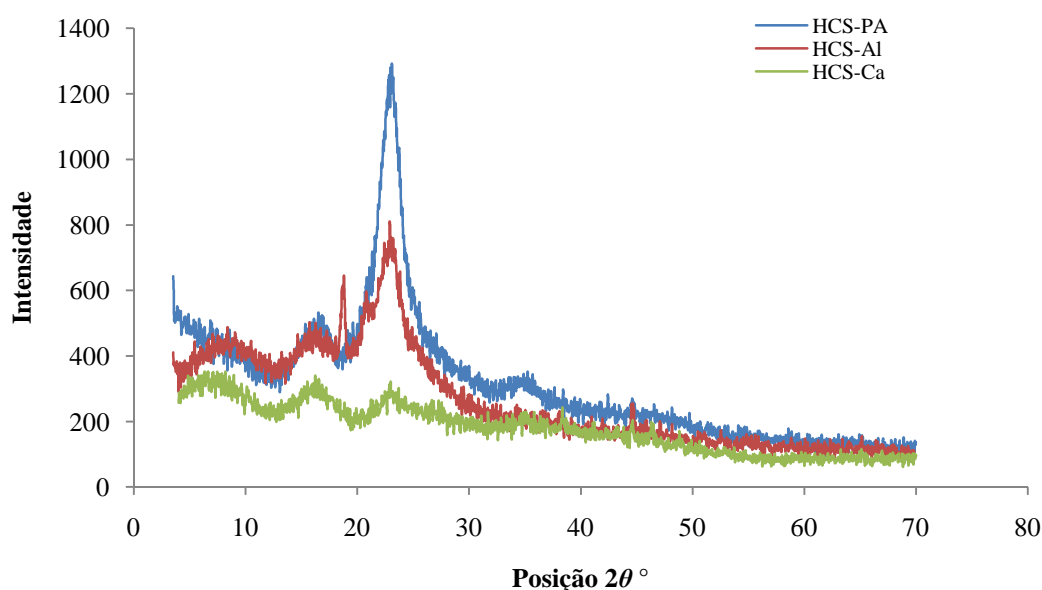


Figura 6.13 - Difractograma de raio-X dos materiais HCS

Os picos correspondentes à celulose encontram-se, em todos os difractogramas das várias amostras, localizados a $2\theta = 14,9; 16,3; 22,5$ e a $36,5^\circ$ o que está de acordo com os dados publicados para a celulose^[84]. No difractograma relativo ao HCS-Al foi identificado um padrão de difracção que corresponde a uma fase sólida que, para além do alumínio contém um metal de transição e um metal alcalino terroso. Não surpreende a existência de metais de transição nem a presença de metal alcalino terroso dado que o HCS tem na sua composição pasta *kraft* branqueada, isto é, não contém somente celulose porque durante os processos que a madeira sofreu até se obter a pasta poderá ter estado em contacto com esses elementos químicos. O difractograma de raio-X do material HCS-Ca para além dos picos da celulose contém picos característicos da aragonite (CaCO_3). Nestes últimos dois materiais híbridos (HCS-Al e HCS-Ca) observa-se um pico a $\sim 44^\circ$ relativo ao suporte de alumínio onde é colocada a amostra

para ser feito o difractograma de raio-X. No difractograma de raio-X do HCS-Ca observa-se a diminuição da intensidade do pico com $2\theta = 22,5^\circ$ que se deve ao facto de este material conter maior quantidade de fase inorgânica sobre as fibras de celulose e, esta fase tapa completamente o reflexo 002 da celulose.

6.1.5 Porosidade e área superficial BET

O método que permite determinar a área específica e a porosidade dos materiais consiste na adsorção física, isto é, está relacionado com as forças de dispersão de London dos gases (adsorvidos) no sólido (adsorvente) a temperatura constante. O resultado final é uma isotérmica de equilíbrio de adsorção que pode ser caracterizada pela seguinte equação:

$$n / (\text{mol/g}) = f(p/p_o)^T \quad \text{Equação 19}$$

onde n é a quantidade (mol) de adsorvido por grama de sólido, p é a pressão de equilíbrio e p_o é a pressão de saturação do adsorvido à temperatura T . Segundo Brunauer-Emmett-Teller (BET) há 5 tipos de isotérmicas de equilíbrio de adsorção podendo assim tirar-se conclusões acerca da textura porosa do material.

A área específica (S) corresponde à área superficial por unidade de massa de sólido. Geralmente afirma-se que quanto maior o valor da área específica maior é a capacidade de o material adsorver. No entanto, não basta um material apresentar um elevado valor de área específica, convém ter presente o tamanho e a forma dos poros uma vez que esta morfologia influencia a maneira como ocorre o mecanismo reaccional, neste caso a adsorção.

As amostras dos HCS que foram submetidas a esta análise foram HCS-PA e HCS-AL tendo-se obtido vários dados relativos à área superficial do material, volume e tamanho dos poros que, posteriormente, foram tratados graficamente para se poder inferir algumas conclusões. Assim, as imagens seguintes são relativas ao tratamento gráfico de alguns dos dados obtidos do Micromeritics BET Analyzer Gemini 2380 que operou a temperatura -195°C com aproximadamente 0,2 g de amostra.

As Figuras 6.14 e 6.15 referem-se, respectivamente, às isotérmicas dos HCS-PA e HCS-AL. Em ambos os casos se verifica a existência de uma curva semelhante ao tipo II

definido por Brunauer *et al*^[74] no entanto, diferem imenso uma da outra quer ao nível da quantidade de nitrogénio adsorvido que posteriormente foi dessorvido bem como, o aspecto da curva de dessorção. Como se pode verificar na Figura 6.14 a quantidade máxima de nitrogénio adsorvido não excede 0,08 mmol/g o que sugere ser uma quantidade muito reduzida quando comparada com a quantidade máxima de nitrogénio adsorvido pelo HCS-Al (~7 mmol/g). Nesta mesma figura (6.14) é possível observar o fenómeno de histerese isto é, a adsorção e a dessorção não são reversíveis.

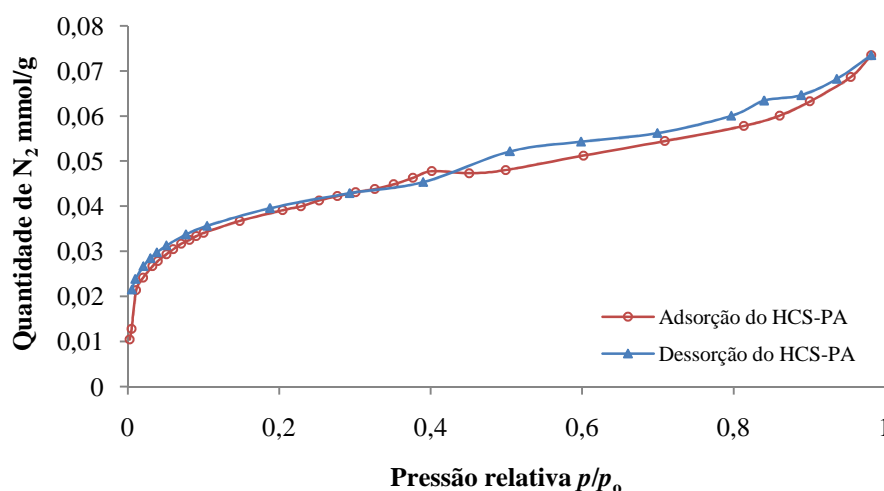


Figura 6.14 - Isotérmica linear do HCS-PA

A isotérmica de dessorção representada na Figura 6.15 tem um aspecto estranho aparentando ter havido um colapso do equipamento no momento da medição. Apesar das dificuldades na interpretação subjacentes à curva obtida experimentalmente, conseguiu-se atribuir que se trata de uma curva do tipo IV definida por BET pois, a parte inicial (antes de se verificar a histerese) apresenta comportamento muito semelhante ao comportamento da isotérmica do tipo II, durante a histerese verifica-se a ocorrência de condensação capilar nos mesoporos e, a formação de um segundo “patamar” que delimita a concentração máxima adsorvida a altas pressões relativas (característica que permite diferenciar as isotérmicas do tipo II das isotérmicas do tipo IV).

Sabendo exactamente a composição dos materiais HCS utilizados como amostras não surpreende ter obtido isotérmicas de 2 tipos distintos (tipo II e tipo IV) pois, a isotérmica do tipo II é característica de materiais poliméricos hidrofílicos (ex. celulose) e, a isotérmica do tipo IV é característica de materiais mesoporosos adsorventes tais

como sílicas e aluminas. A composição de celulose é, ~60 % e ~27 % , respectivamente, no HCS-PA e HCS-Al e, em relação à sílica e alumina é o HCS-Al que apresenta valores superiores o que está de acordo com a atribuição feita tendo em conta o aspecto da isotérmica obtido.

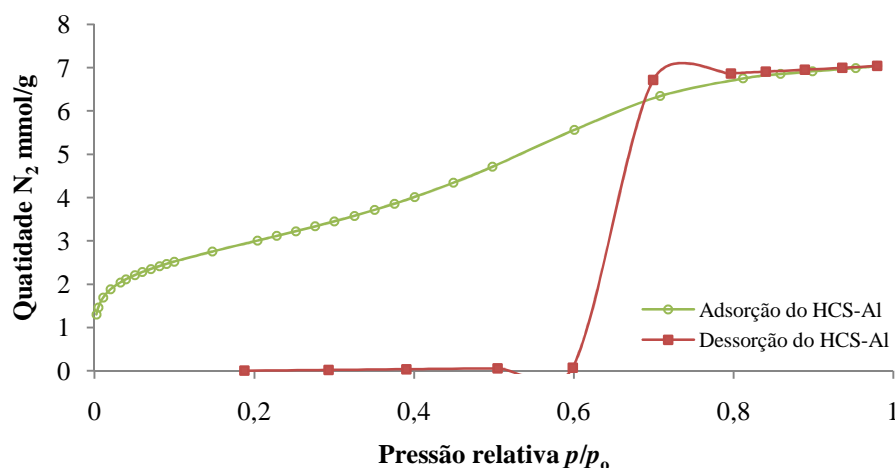


Figura 6.15 - Isotérmica linear do HCS-Al

Através da isotérmica BET ($0,02 < p/p_0 < 0,15$) é possível determinar os parâmetros C e Q_m bem como, determinar indirectamente a área superficial BET (S_{BET}) que é dada pela Equação 20:

$$S_{BET} = N \times Q_m \times a_m \quad \text{Equação 20}$$

onde N é constante de Avogadro ($6,022 \times 10^{23}$), Q_m a quantidade adsorvida na monocamada e, a_m é a área média ocupada por uma molécula de adsorvato (nitrogénio) na monocamada ($a_m = 1,620 \times 10^{-19} \text{ m}^2$, para nitrogénio a -195°C).

O

Quadro 6.5 mostra os resultados obtidos para os 2 materiais HCS usados como amostra bem como alguns dados colhidos da literatura passíveis de serem comparados.

Quadro 6.5 - Parâmetros determinados pela equação de BET (77 K)

Parâmetros da equação BET	C	$Q_m / (\text{mmol/g})$	$S_{BET} / (\text{m}^2/\text{g})$
HCS-PA	109,39	0,03	$3,22 \pm 0,02$
HCS-Al	121,93	2,44	$238,18 \pm 1,67$
Celulose ^[85]			1,8
HCS (13% SiO ₂) ^[85]			62,6
HCS (35% SiO ₂) ^[85]			120,9
HCS (46% SiO ₂) ^[85]			157,5

Uma vez que se sabe a composição (em celulose e sílica) usada na síntese dos materiais HCS sintetizados neste trabalho é possível fazer uma comparação com os resultados obtidos por Portugal *et al*^[85]. Assim, tendo em conta os dados contidos no Quadro 6.1 tem-se que, o HCS-Al poderá conter ~58 % de SiO₂ e, o material HCS-PA poderá conter ~40 % de [SiO₂ + proprilamina] no entanto, este material pode ser observado segundo a perspectiva de que poderá conter ~60 % de celulose. No

Quadro 6.5 observa-se que o HCS com 46 % de SiO₂ apresenta 157,5 m²/g de área superficial BET e, o HCS-Al apresenta 238,18 ± 1,67 m²/g estando de acordo com o princípio de que a área superficial BET aumenta com o aumento da percentagem de SiO₂ no material. Este facto só se verifica porque o aumento da sílica tem como consequência o aumento dos parâmetros C e Q_m da equação BET o que, está relacionado com a intensidade das forças de ligação das moléculas de adsorvato na monocamada, isto é, quanto maior a percentagem de SiO₂ no material HCS, maior a quantidade de sítios polares disponíveis (no adsorvente) onde pode ocorrer interacção forte com as moléculas do adsorvato na superfície. Uma das consequências directas da maior percentagem de sílica no material é o aumento da higroscopicidade podendo tornar o material mais quebradiço no entanto, o aumento de SiO₂ é favorável dado que o material adquire maior resistência mecânica e aumenta a sua estabilidade térmica.

O valor de área superficial BET para o HCS-PA é um pouco inferior ao teoricamente esperado no entanto, convém não esquecer que estes materiais não são perfeitamente homogéneos, logo a amostra utilizada neste ensaio poderia não ser representativa e, como consequência poderia ser uma fracção onde apenas estavam contidas fibras de celulose com uma quantidade de sílica baixa.

É comum representar graficamente a isotérmica correspondente à curva t (isotérmica padrão cuja amostra é um sólido não poroso) juntamente com a isotérmica do sólido em causa podendo avaliar a área do microporo, a área superficial externa e, a microporosidade dos sólidos, isto é, obter o volume do microporo (V_{micro}) por extrapolação da recta obtida até intersectar o eixo dos yy , isto é, ordenada na origem. Através da equação de Harkins e Jura (Equação 21)

$$t = \left[\frac{13,99}{0,034 - \log \left(\frac{p}{p_0} \right)} \right]^{0,5} \quad \text{Equação 21}$$

é possível seleccionar um intervalo cuja espessura média da camada de nitrogénio adsorvida varie, por exemplo, entre 3,5 e 5 Å.

Apesar de apenas se encontrarem aqui tratados alguns dos dados relativos à área superficial, outros dados foram obtidos relativos ao volume e tamanho dos poros que, foram interpretados e tratados graficamente recorrendo ao método matemático BJH desenvolvido por Barret, Joyner e Halenda que permitiu calcular a distribuição dos poros. Este método, utiliza a equação de Kelvin e, assume que os poros cheios são progressivamente desocupados verificando-se um decréscimo da pressão. O modelo anteriormente enunciado pode ser usado quer na curva de adsorção ou na dessorção desde que seja considerado que o decréscimo da pressão se inicia no ponto onde os poros estejam totalmente ocupados, vulgarmente considera-se p/p_0 igual a 0,95; isto é, 95 % da pressão de saturação.

Quadro 6.6 - Parâmetros da superfície dos materiais HCS-PA e HCS-AI

<i>Parâmetros</i>		<i>HCS-PA</i>	<i>HCS-AI</i>
Área superficial	Área superficial no ponto com $p/p_0 = 0,147666968^{(1)}$ e $p/p_0 = 0,147345935^{(2)}$ (m^2/g)	3,0554 ⁽¹⁾	229,0057 ⁽²⁾
	Área superficial BET (m^2/g)	3,2205	238,1782
	Área do microporo t -Plot (m^2/g)	0,7533	0,5650
	Área superficial externa t -plot (m^2/g)	2,4672	237,6132
	Área superficial cumulativa (adsorção BJH) dos poros com tamanho entre 17,000 Å e 3000,000 Å (m^2/g)	1,169	228,463
	Área superficial cumulativa (dessorção BJH) dos poros com tamanho entre 17,000 Å e 3000,000 Å (m^2/g)	1,3744	219,3800
Volume dos poros	Volume cumulativo (adsorção BJH) dos poros com tamanho entre 17,000 Å e 3000,000 Å (cm^3/g)	0,001456	0,211823
	Volume cumulativo (dessorção BJH) dos poros com tamanho entre 17,000 Å e 3000,000 Å (cm^3/g)	0,001626	0,244100
Diâmetro dos poros	Tamanho médio dos poros na adsorção BJH ($4V_{\text{total}}/S$)	49,822 Å	37,087 Å
	Tamanho médio dos poros na dessorção BJH ($4V_{\text{total}}/S$)	47,316 Å	44,507 Å

No Quadro 6.6 são enumeradas as principais características dos diferentes materiais submetidos a esta técnica de análise dos parâmetros da superfície do material, nomeadamente, área superficial, volume e tamanho dos poros.

O Quadro 6.7 contém uma comparação entre os resultados obtidos experimentalmente com alguns resultados já publicados relativos a materiais HCS. É importante reter que, relativamente ao diâmetro e volume do poro, estão reflectidos no Quadro 6.7 apenas valores médios. A análise cuidadosa dos resultados obtidos para a amostra de HCS-PA revela que é uma amostra com comportamento semelhante à amostra de celulose, pois o volume total dos poros é 1,5 e, a celulose apresenta 1,6 mm³/g e, tal como já tínhamos verificado a área superficial BET também apresenta valores próximos. Relativamente ao diâmetro médio dos poros parece que a amostra de HCS-PA apresenta uma dimensão inferior à celulose, isto é, o diâmetro médio do poro do HCS-PA é 48,6 Å e, a celulose 77,9 Å. Estes resultados estão de acordo com os resultados obtidos para a área superficial BET (S_{BET}) dado que, quanto maior for este valor menor será o diâmetro do poro.

Quadro 6.7 - Resumo das propriedades de porosidade e área superficial dos HCS

<i>Parâmetros</i>	<i>S_{BET}</i> m ² /g	<i>Diâmetro médio do poro</i> Å	<i>Volume total do poro</i> mm ³ /g
HCS-PA	3,22 ± 0,02	48,6	1,5
HCS-AI	238,18 ± 1,67	40,8	227,9
Celulose ^[85]	1,8	77,9	1,6
HCS (13 % SiO₂) ^[85]	62,6	31,1	26,6
HCS (35 % SiO₂) ^[85]	120,9	27,3	36,1
HCS (46 % SiO₂) ^[85]	157,5	26,0	43,2

O comportamento do material HCS-AI é diferente do comportamento do material HCS (46 % SiO₂) tal como seria de esperar pois aquele apresenta aproximadamente 58 % de SiO₂. Contudo, tal como verificado para os HCS referidos por Portugal *et al*^[85], um aumento da percentagem de SiO₂ influencia da seguinte forma as propriedades enunciadas na tabela:

- aumenta a área superficial BET;
- diminui o diâmetro médio do poro;

- aumenta o volume total do poro.

Este resultado não surpreende pois as fibras de celulose são recobertas por um filme fino de sílica substituída pelo precursor funcional que, irá ocupar alguns dos interstícios deixados pelas fibras logo, diminui o diâmetro desses interstícios e, se este tamanho diminui consequentemente aumenta a área superficial BET. Uma vez que a sílica forma um filme fino poroso sobre a superfície das fibras de celulose, apesar de diminuir o diâmetro de cada poro, o volume aumenta dado que aumenta o número de pequenos poros.

A caracterização da textura dos materiais HCS através da técnica de manometria apresenta algumas limitações em relação a outras técnicas (ex. método de porosimetria de mercúrio), nomeadamente, o tempo de análise do material pode demorar várias horas. Este modelo quantifica o diâmetro e o volume apenas dos poros abertos^[86] (modelo dos poros cilíndricos) assim, os poros com outra morfologia não serão tidos em conta. A caracterização da distribuição do diâmetro dos poros na isotérmica de dessorção está comprometida uma vez que é afectada pela rede de poros que, quando se reduz a pressão, o líquido evaporará através dos poros abertos com maiores dimensões mas, os poros com o mesmo diâmetro que se encontram ligados à superfície através de canais estreitos continuam cheios. Uma consequência de tal facto é a alteração da distribuição do diâmetro dos poros. Por último e, não menos importante, o facto da amostra ser submetida à temperatura do nitrogénio líquido (−195 °C) durante a análise (várias horas) poderá alterar as suas propriedades físicas e químicas.

Tendo em conta o diâmetro médio dos poros, respectivamente, 4,86 e 4,08 nm pertencente ao HCS-PA e HCS-AI constata-se que estamos perante materiais que apresentam mesoporos (2-50 nm) logo trata-se de materiais nanoporosos.

Os materiais HCS sintetizados por este estudo podem ser classificados como híbridos que pertencem à Classe I (em relação às propriedades de sorção) dado que as ligações entre a fase orgânica e a fase inorgânica são fracas.

6.2 Teste dos materiais híbridos celulose/sílica na remoção do arsénio das águas

As isotérmicas de adsorção e de dessorção são extremamente influenciadas pela composição e propriedades do adsorvato assim, controlou-se o pH inicial, força iónica (I), temperatura, volume e concentração de arsénio. Relativamente ao adsorvente (materiais HCS) apenas houve a preocupação de não variar a sua massa de ensaio para ensaio para se poder inferir algumas conclusões.

6.2.1 HCS-PA

A utilização de aproximadamente 1 g de material HCS-PA numa solução contendo arsénio com concentração inicial de $52,7 \mu\text{g As/L}$, estando a amostra de HCS-PA em contacto com o adsorvato durante 1 ou 2 h cuja temperatura foi controlada num banho com termóstato a 25°C e, com 20 agitações por minuto.

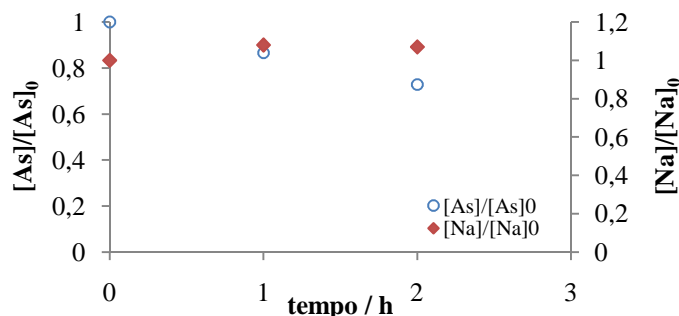


Figura 6.16 - Variação de $[\text{As}]/[\text{As}]_0$ e $[\text{Na}]/[\text{Na}]_0$ com o tempo para o material HCS-PA. Experiência realizada a 25°C , $V_{\text{adsorvato}} = 100 \text{ mL}$, $m_{\text{HCS-PA}} \approx 1 \text{ g}$ e, $I = 1 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ e, $[\text{As}]_0 = 52,7 \mu\text{g As/L}$ e $[\text{Na}]_0 = 20,5 \text{ mg Na/L}$

A interpretação da Figura 6.16 permite inferir que, com o decorrer do tempo, a variação da $[\text{As}]/[\text{As}]_0$ tende a decrescer o que indica que houve algum mecanismo que proporcionou o decrescimento da concentração de arsénio em relação à concentração inicial.

Relativamente à variação do sódio (Na) ao longo das 2 h de ensaio, verifica-se que há um ligeiro acréscimo da quantidade de sódio o que poderá querer dizer que o material, sendo constituído por celulose poderá conter pequeninas quantidades de sódio que, com o decorrer da experiência se libertam para a solução. Uma vez que se fez o controlo do

pH antes e após a reacção pode-se dizer que, após 1 h de reacção verificou-se uma variação de pH igual a $-0,247$ e, após 2 h a variação tomou o valor $-0,269$.

Foi realizado outro ensaio com uma amostra deste mesmo material na qual se reduziu para metade o volume de adsorvato bem como a massa do adsorvente. Num dos ensaios manteve-se constante a força iónica e, no outro ensaio não se controlou este parâmetro.

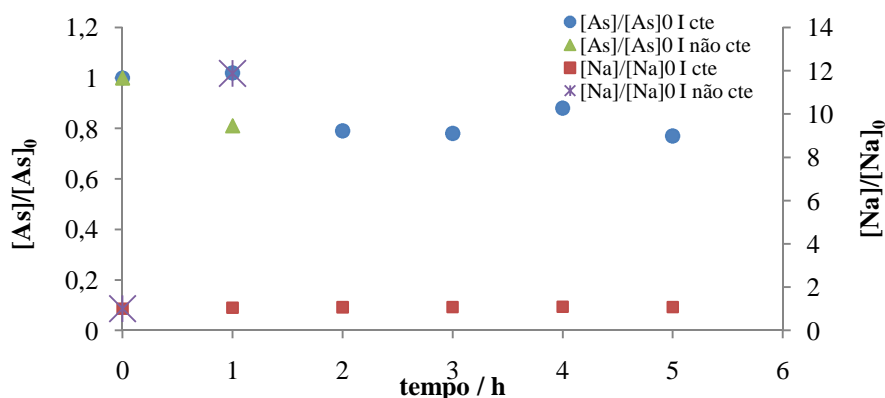


Figura 6.17 - Variação de $[As]/[As]_0$ e $[Na]/[Na]_0$ com o tempo para o material HCS-PA. Experiência realizada a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $V_{\text{adsorvato}} = 50\text{ mL}$, $m_{\text{HCS-PA}} \approx 0,5\text{ g}$ e, $I = 1 \times 10^{-3}\text{ mol/L}$ e, $[As]_0 = 26,56\text{ }\mu\text{g As/L}$ e $[Na]_0 = 23,54\text{ mg Na/L}$. Outro ensaio foi realizado sem haver controlo da I tendo-se usado $[As]_0 = 44,34\text{ }\mu\text{g As/L}$ e $[Na]_0 = 0,13\text{ mg Na/L}$

Assim, na Figura 6.17 é possível inferir várias conclusões, nomeadamente:

- independentemente estarmos a considerar $[As]/[As]_0$ ou $[Na]/[Na]_0$ com ou sem controlo da força iónica nenhum valor deveria ser superior a 1 e, nos casos em que tal se verifica sugere que existe uma fonte externa desse mesmo elemento que introduz um erro no ensaio. O aumento da razão $[Na]/[Na]_0$ justifica-se dado que foi usado como matéria-prima pasta *kraft* branqueada gentilmente cedida pela Portucel-Soporcel que, contém iões sódio. A interpretação que se faz é que a pasta usada (na produção do HCS-PA) no ensaio com ou sem controlo da força iónica contribuiu com 10 % do total de sódio existente na amostra da solução onde foi colocado esse material;

- a análise dos pontos $[As]/[As]_0$ em função do tempo para o ensaio cuja força iónica não foi mantida constante permitiu constatar um decréscimo da quantidade de arsénio o que sugere que, a pasta não contém arsénio e, o arsénio adsorvido estará, certamente, no HCS-PA;

- relativamente aos pontos $[Na]/[Na]_0$ em função do tempo nas amostras com força iónica constante verifica-se que, tal como nas amostras sem controlo da força

iónica há um aumento no entanto, após 1 h de contacto permanece mais ou menos constante. Também neste caso o aumento foi de ~10% em sódio.

- a informação que os pontos $[As]/[As]_0$ em função do tempo dão é que, há uma tendência para se verificar um decréscimo da quantidade de arsénio na solução no entanto, há pontos que contrariam este facto. Uma vez que não se encontra outra justificação para tal facto apenas é possível concluir que o método usado na quantificação do arsénio não é o mais indicado. O método de quantificação foi ICP-MS no entanto, a presença de cloretos nas amostras é francamente limitante apesar da informação constante no equipamento sugerir que este é capaz de quantificar arsénio desde que a amostra contenha concentração de cloretos ≤ 1 mg Cl/L. Também poderá estar em causa a utilização de material HCS-PA muito heterogéneo e com grandes diferenças ao nível de grupos amina na superfície do mesmo.

Em suma, quando se reduz a concentração de $[As]_0$ para metade e, mantendo todas as variáveis do ensaio constantes verifica-se que nada de novo ocorre. Assim, pode-se afirmar que, o material não foi capaz de remover o arsénio não porque este se encontrava em elevada concentração e, o número de centros activos era reduzido, quando comparado com a concentração inicial, mas apenas porque não se estabeleciam ligações entre o material e o arsénio(V). Através do recurso a cálculos determinou-se a quantidade de centros activos, a quantidade total de iões arsénio(V) e, a quantidade de iões cloreto. Obteve-se, respectivamente $8,5 \times 10^{-2}$ mmol; $1,8 \times 10^{-5}$ mmol e, $5,0 \times 10^{-2}$ mmol. Tal como se pode observar a quantidade de centros activos é da mesma ordem de grandeza da quantidade de cloretos o que leva a pensar que tenha havido competição entre o arsénio(V) e os cloretos pelos mesmos centros activos. É de realçar que, o pH da solução final era sempre inferior ao pH inicial (~3) no entanto, nunca o pH foi inferior a 2 o que poderia pôr em causa a ligação química da sílica à celulose dado que abaixo do pH ~2 ocorre protonação da sílica e a ligação entre a amina e o arsénio(V) devido a protonação do ião di-hidrogenoarsenato que ficaria com uma carga neutra.

Também se pode concluir que é fundamental controlar a força iónica, apesar de se verificar que a concentração total de arsénio decresceu significativamente na ausência dos iões que mantinham a força iónica constante. No ensaio com a força iónica constante, a quantificação por ICP-MS mostrou um aumento da concentração total de arsénio, que deve estar associada ao facto de a solução conter iões cloreto, e estes dificultarem uma medição precisa do valor da concentração total de arsénio. Se se

manter a concentração dos iões constante e, apenas se variar a concentração do adsorvato é mais fácil interpretar os fenómenos que ocorreram aquando da diferença de concentração verificada.

A falta de capacidade de estabelecimento de ligações entre este material e o arsénio(V) poderá estar relacionada com a estrutura que o material apresenta. Na literatura há dados que revelam a existência de ligação entre o arsénio(V) e grupos amina. Apesar de ter sido colocada propilamina no material nada garante que estes grupos estejam voltados para a superfície do material. Se, eventualmente estiverem voltados para o seu interior a acessibilidade é muito reduzida logo a actuação do material é, consequentemente, afectada. Uma forma de contornar parcialmente esta limitação seria sintetizar novo material HCS-PA com maior percentagem de propilamina, ou com iões capazes de estabelecer ligações mais fortes com arsénio(V).

6.2.2 HCS-Al

Fizeram-se dois ensaios num dos quais manteve-se constante a força iónica (1×10^{-3} mol/L) com a referida solução de cloreto de sódio e, noutro não houve a preocupação em controlar este parâmetro. Assim, sabendo a concentração total de arsénio inicial na solução e, determinando-se por ICP-MS a concentração total final de arsénio na solução pode-se obter os dados necessários para construir o gráfico da Figura 6.18.

A Figura 6.18 permite tirar algumas conclusões acerca do que ocorreu durante o contacto entre o HCS-Al e a solução que continha uma concentração inicial de arsénio rigorosamente conhecida.

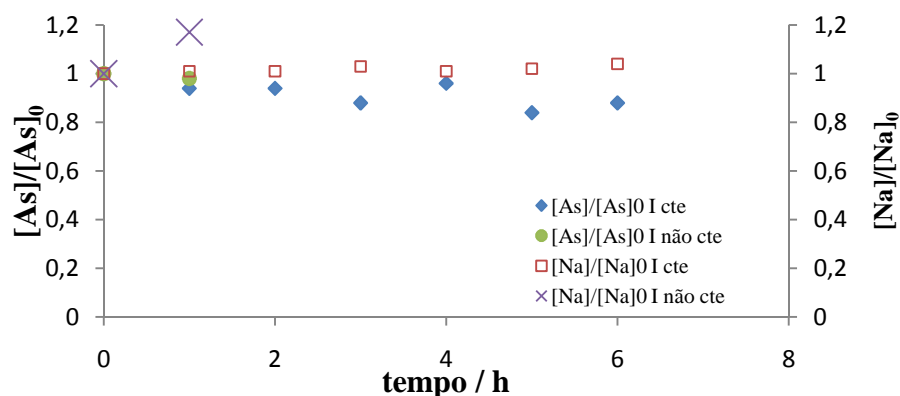


Figura 6.18 - Variação de $[As]/[As]_0$ e $[Na]/[Na]_0$ com o tempo para o material HCS-Al. Experiência realizada a 25°C , $V_{\text{adsorvato}} = 50\text{ mL}$, $m_{\text{HCS-Al}} \approx 0,5\text{ g}$ e, $I = 1 \times 10^{-3}\text{ mol/L}$ e, $[As]_0 = 37,61\text{ }\mu\text{g As/L}$ e $[Na]_0 = 25,11\text{ mg Na/L}$. Outro ensaio foi realizado sem haver controlo da I tendo-se usado $[As]_0 = 131,3\text{ }\mu\text{g As/L}$ e $[Na]_0 = 0,3\text{ mg Na/L}$

Começando pela análise dos dados relativos ao ensaio sem força iónica constante verifica-se que, tal como ocorreu no HCS-PA, há um aumento da concentração de sódio que, se justifica pelo facto de poder existir sódio na pasta *kraft* branqueada que é um dos principais constituintes do material HCS. Relativamente à concentração de arsénio, neste ensaio, verifica-se que há um decréscimo muito pouco significativo que não poderá ser tomado como referência uma vez que a força iónica não é constante.

A experiência realizada com força iónica constante decorreu durante o período de tempo igual a 6 h tendo-se retirado várias amostras das quais foi possível tirar algumas conclusões. Assim, apenas a concentração de sódio sofreu um aumento que, tal como já foi referido anteriormente este acréscimo está associado ao sódio existente na pasta *kraft* branqueada. Este aumento, tal como se observa na Figura 6.18 apenas está presente no intervalo de tempo 0-1 h, pois para tempos iguais ou superiores a 1 h verifica-se que a concentração de sódio permanece mais ou menos constante. O mesmo não se pode dizer da concentração de arsénio pois há, efectivamente, uma tendência para a razão $[As]/[As]_0$ decrescer.

Com a monitorização dos ensaios referidos controlou-se a variação de pH que ocorreu em cada solução antes e após estar um determinado tempo (h) em contacto com o material HCS. Como graficamente se visualiza melhor a variação de pH seguidamente é mostrada a Figura 6.19 que representa o pH em função do tempo de contacto do adsorvato com o adsorvente.

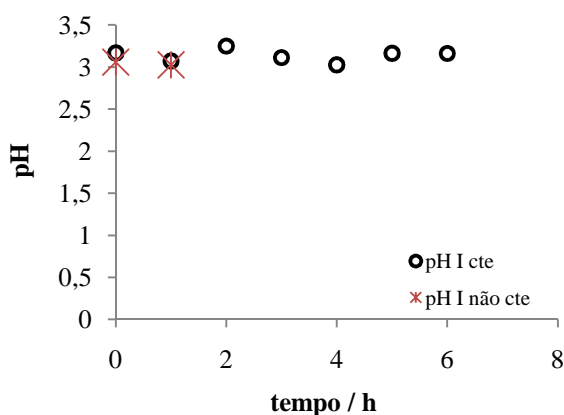


Figura 6.19 - Variação de pH sofrida pelas amostras antes e após estarem em contacto com o material HCS-Al. Monitorização do pH no ensaio com I constante e, no ensaio cujo I não é constante.

Ambas as soluções iniciam os ensaios com pH ~3 no entanto, verifica-se que no ensaio com a força iónica não controlada há um decréscimo do pH embora seja muito pouco significativo. Relativamente ao outro ensaio (força iónica constante) observa-se uma oscilação do pH variando entre 3,0 e 3,2. Este repetido incremento de pH e/ou decréscimo indica que alguma coisa está a acontecer ao material HCS pois este não está em equilíbrio com a solução aquosa.

A utilização deste material HCS não é benéfica nestas condições, pois poder-se-ia ter dado o caso de haver pouco material HCS para uma elevada concentração de arsénio(V) no entanto, não parece ser essa a justificação. Na realidade, também este material não apresenta capacidade para se ligar ao arsénio(V) nas condições testadas.

6.2.3 HCS-Ca

O HCS-Ca foi testado nas mesmas condições que os outros materiais híbridos, isto é, controlando a força iónica num dos ensaios e, no outro não controlando a força iónica. Os ensaios foram realizados com tempos diferentes no qual se partiu duma solução que se conhecia a concentração inicial de arsénio e de sódio e, após decorrer o ensaio, recolheu-se uma amostra da solução que esteve em contacto com o material híbrido e quantificou-se o arsénio e o sódio por ICP-MS. Os resultados presentes na Figura 6.20 ilustram as variações da concentração de arsénio e de sódio que ocorreram em ambos os ensaios.

Apesar de não ser muito significativo verifica-se que a razão $[As]/[As]_0$ decresce após 1 h de contacto do HCS-Ca com a solução cuja $[As]_0$ era perfeitamente conhecida, quando a força iónica foi mantida constante. Após 1 h verifica-se que a razão acima mencionada não sofre grande alteração, verificando-se mesmo uma estabilização. Tal resultado indica apenas que não é necessário manter em contacto o material com a solução durante mais do que 1 h pois a actuação do material não evolui favoravelmente com o tempo. Relativamente à variação de sódio, constata-se uma vez mais um ligeiro aumento do momento em que $t = 0$ h para o $t = 1$ h estabilizando posteriormente; indicando assim que o material HCS-Ca contém uma pequena quantidade de sódio. A presença de cálcio pode fazer com que a estrutura da sílica fique menos solúvel libertando-se menos iões sódio (presentes na pasta *kraft* branqueada) para a solução.

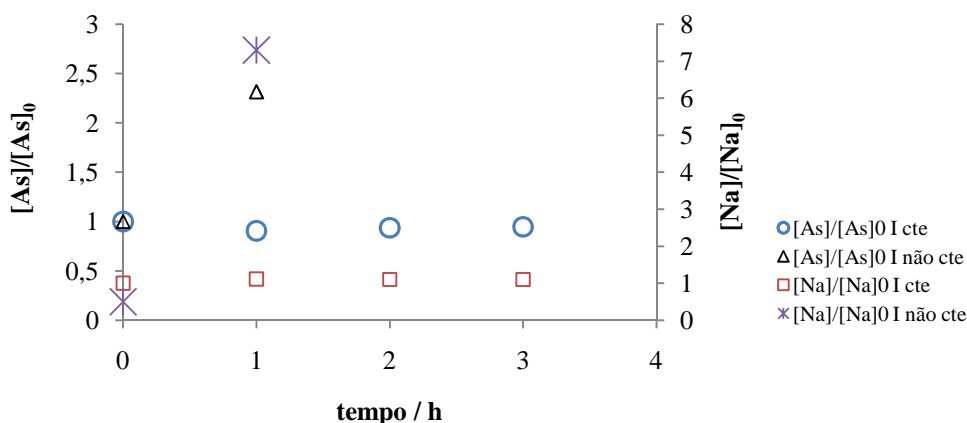


Figura 6.20 - Variação da $[As]/[As]_0$ e $[Na]/[Na]_0$ com o tempo para o material HCS-Ca. Experiência realizada a 25 °C, $V_{\text{adsorvato}} = 50 \text{ mL}$, $m_{\text{HCS-Ca}} \approx 0,5 \text{ g}$ e, $I = 1 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$, $[As]_0 = 172,2 \text{ } \mu\text{g As/L}$ e $[Na]_0 = 25,88 \text{ mg Na/L}$. Outro ensaio foi realizado sem haver controlo da I tendo-se usado $[As]_0 = 147,7 \text{ } \mu\text{g As/L}$ e $[Na]_0 < 0,5 \text{ mg Na/L}$

O ensaio realizado sem controlo da força iónica mostra que, a razão $[Na]/[Na]_0$ aumentou consideravelmente bem como a razão $[As]/[As]_0$ o que poderá indicar que a matéria-prima usada poderá eventualmente conter alguma quantidade desses elementos ou ainda, que o método de quantificação não é o mais indicado. Uma vez que o carbonato de cálcio era proveniente do esqueleto rígido dos chocós e, como estes habitam em águas salgadas deduzo que parte do sódio será proveniente desta matéria-prima, contudo, já anteriormente indagamos a possibilidade da presença de sódio na pasta *kraft* branqueada. A explicação para o aumento de arsénio é um pouco mais complexa, pois poderá realmente provir das mesmas fontes no entanto, não é razoável tal facto. A realidade é que foram quantificadas duas réplicas de uma mesma amostra desse mesmo ensaio e, numa delas o valor obtido foi 153 ppb e, na outra 531 ppb. A elevada discrepância de valores de arsénio para a mesma amostra reflecte a incoerência dos resultados deste elemento, pois se forem tidos em conta os resultados para essa mesma amostra (duas réplicas) a concentração de sódio obtida foi de 3,63 e 3,67 ppm que, apesar de elevada parece coerente entre si.

A Figura 6.21 ilustra as variações de pH que ocorreram com as amostras de HCS-Ca quando permaneceram em contacto com a solução durante o tempo t .

Tal como se pode observar na Figura 6.21 há uma tendência para que o pH da solução, na presença deste material, aumente quer quando estamos perante força iónica constante ou quando esta não está constante. Tal facto deve estar relacionado com a presença do

carbonato de cálcio neste material que se vai dissolvendo e não atinge o equilíbrio no intervalo de tempo estudado.

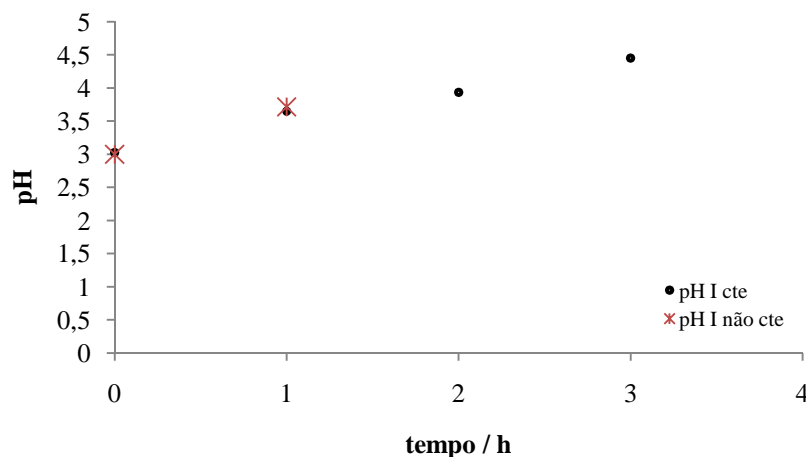


Figura 6.21 - Variação de pH sofrida pelas amostras antes e após estarem em contacto com o material HCS-Ca. Monitorização do pH no ensaio com I constante e, no ensaio cujo I não é constante.

Em suma, este material HCS-Ca não apresenta uma melhor capacidade para se ligar ao arsénio(V).

6.3 Caracterização dos arsenatos

A utilização de materiais HCS que continham propilamina, alumina e, carbonato de cálcio proveniente do esqueleto do choco não se mostraram eficazes nas condições testadas, porém não havia muitas mais condições a testar dado que os materiais revelaram possuir baixa capacidade de se ligar com o ião arsénio(V).

Uma vez que não se podiam sintetizar inúmeros materiais HCS decidiu-se averiguar quais as fases sólidas que o ião arsénio(V) forma com o alumínio, podendo assim ajudar a compreender o motivo pelo qual o alumínio não se mostrou eficiente na remoção do arsénio das águas, quando é bastante eficiente na remoção do ião fosfato.

Actualmente sabe-se que a solução da problemática do arsénio passará, certamente, pela investigação da solubilidade^[42] de diversas fases sólidas e, só assim se poderá ter acesso

à informação das possibilidades de ligação forte do arsénio nas diversas fases sólidas pouco solúveis e, posteriormente pensar na sua remoção.

Tendo em conta o conhecimento actual da química do arsénio pode-se afirmar que, o ião arsénio(V) deve ligar-se a catiões com raio iónico próximo de $1,20 \times 10^{-10}$ m, como é o caso do chumbo(II), com o qual origina sólidos com baixa solubilidade. Porém, a utilização do chumbo, neste contexto, estaria fora de questão dado que, eventualmente, removíamos arsénio das águas no entanto, ficaríamos com um material HCS contendo chumbo que se traduz num aumento de riscos para a saúde pública.

Muitos têm sido os autores a estudar a química do arsénio tentando formar fases sólidas estáveis e pouco solúveis com os contra-íons cálcio (Ca), bário (Ba) mas sobretudo prendem a sua atenção no ião ferro (Fe). Se forem observados os raios iónicos destes elementos verificamos que dois deles estão abaixo do raio iónico do chumbo, são eles cálcio e ferro e, um deles apresenta raio iónico superior ao chumbo, refiro-me portanto ao Ba.

O ião alumínio tem a mesma carga (valor absoluto) que o arsénio(V) no entanto, o raio iónico é muito inferior ao do chumbo(II). Mas, como o fosfato de alumínio é um sólido muito pouco solúvel e, considerando-se que o ião fosfato tem um comportamento semelhante ao ião arsénio(V), poderia haver a possibilidade de formação de soluções sólidas contendo alumínio e arsénio(V). Neste contexto, decidiu-se ensaiar a síntese de fases sólidas contendo iões alumínio e arsénio(V).

O estrôncio é um elemento químico que apresenta raio iónico de $1,13 \times 10^{-10}$ m, muito semelhante ao do chumbo, logo poder-se-ia pensar na sua posterior utilização como componente num material HCS. Apesar da reduzida informação acerca da química dos arsenatos de estrôncio^[87-90] decidimos explorar esta possibilidade dado que o estrôncio não confere problemas toxicológicos graves.

Nesta secção são mostrados estudos efectuados por forma a inferir algumas conclusões acerca da estabilidade, propriedades e, solubilidade de alguns arsenatos, nomeadamente daqueles que contenham alumínio e estrôncio.

6.3.1 Caracterização do arsenato de alumínio

Durante a síntese verificou-se a formação de uma suspensão branca apenas quando se elevou o pH para 3. Apesar de se observar que a suspensão branca aumentava com o decorrer do tempo teve que se controlar o pH ao longo de vários meses. Assim, foi possível controlar as oscilações do pH com o decorrer do tempo das várias soluções que se diferenciavam inicialmente pelo facto de terem sido submetidas a diferentes tempos de adição dos reagentes (Quadro 6.8).

Quadro 6.8 - Oscilações de pH sofridas pelas amostras de arsenato de alumínio

Amostra (minutos)	pH	Tempo de envelhecimento (dias)									
		0	12	13	19	20	35	67	112	180	200
1 (3)	inicial	1	1.757	2.315	3.386	3.035	2.562	2.590	2.541	2.519	2.519
	após adição NH_3	3	2.502	3.124	---	---	---	---	---	---	---
2 (11)	inicial	1	1.779	2.206	3.439	3.465	3.302	2.831	2.738	2.727	2.708
	após adição NH_3	3	2.429	3.364	---	---	---	---	---	---	---
3 (15)	inicial	1	1.731	2.184	3.297	2.907	2.551	2.602	2.544	2.541	2.519
	após adição NH_3	3	2.325	2.987	---	---	---	---	---	---	---
4 (360)	inicial	1	1.681	2.222	3.316	2.905	2.470	2.526	2.478	2.476	2.454
	após adição NH_3	3	2.434	3.010	---	---	---	---	---	---	---

A amostra 1, por exemplo, após a adição dos reagentes apresentava pH = 1 e, como se pretendia controlar a síntese a pH = 3 houve necessidade de adicionar solução aquosa concentrada de amoníaco até que o pH atingisse esse valor aproximado tendo-se usado papel indicador de pH para esse teste. Passados 12 dias de envelhecimento da amostra verificou-se que o pH tinha decrescido para 1,757 havendo necessidade de elevar o pH para valores próximos de 3. Estas medidas de pH foram obtidas com o potenciometro ORION Modelo 720A munido com electrodo de Ag/AgCl com junção cerâmica. No dia seguinte repetiu-se este procedimento. Decorridos 19 dias após o início da reacção registou-se o pH tendo-se observado um ligeiro aumento do valor de pH em todas as amostras. Posteriormente, controlou-se o pH das amostras em diversos dias podendo-se observar no Quadro 6.8 que, após os 200 dias de envelhecimento as amostras 2, 3 e 4 apresentam valores de pH inferiores aos registados a 112 dias e, a amostra 1 manteve o pH constante.

Seguidamente encontra-se uma representação gráfica (Figura 6.22) de alguns valores de pH das diferentes amostras em função do tempo de envelhecimento. Foram omitidos os valores intermédios entre os dias 12 e 19 dado que durante estes houve adição de solução aquosa concentrada de amoníaco. Verifica-se uma tendência para a estabilização do pH das amostras como já havia sido referido aquando da análise dos dados constantes no Quadro 6.8.

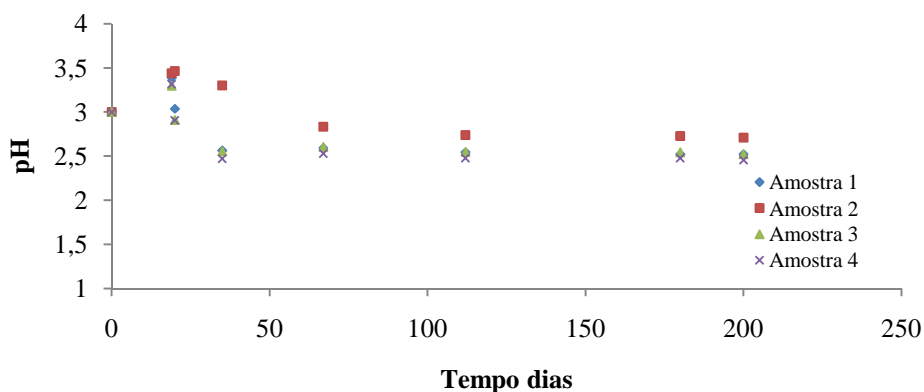


Figura 6.22 - Variação do pH em função do tempo de envelhecimento das amostras de arsenato de alumínio

O decréscimo do pH que se observa na Figura 6.22 está relacionado com a libertação de iões H^+ da suspensão para a solução tornando a concentração de iões H^+ mais elevada na solução ou ainda, libertação de iões hidroxilo da solução com migração para a suspensão. Assim, pode-se afirmar que, havendo oscilações de pH a solução não está em equilíbrio podendo estar a formar-se uma nova fase sólida distinta da já existente (em suspensão) ou por transformação das fases sólidas existentes.

Os 4 sólidos formados eram claramente diferentes, uns demoraram mais tempo a secar que os outros apesar de terem sido submetidos às mesmas condições de humidade, temperatura, pressão e tipo de reservatório. A amostra 4 foi a que secou mais rapidamente e tornou-se sólido consistente em menor período de tempo, seguindo-se as amostras 3 e 1 cujos tempos relativos foram semelhantes e, por último a amostra 2 que demorou aproximadamente 2 meses a secar.

Devido a este facto apenas foi viável fazer análises por FTIR e DRX de amostras com reduzido tempo de envelhecimento. Assim, seguidamente são mostrados os espectros de

FTIR das amostras com 12 dias (Figura 6.23) e, os difractogramas de raio-X das amostras com 35 dias (Figura 6.24).

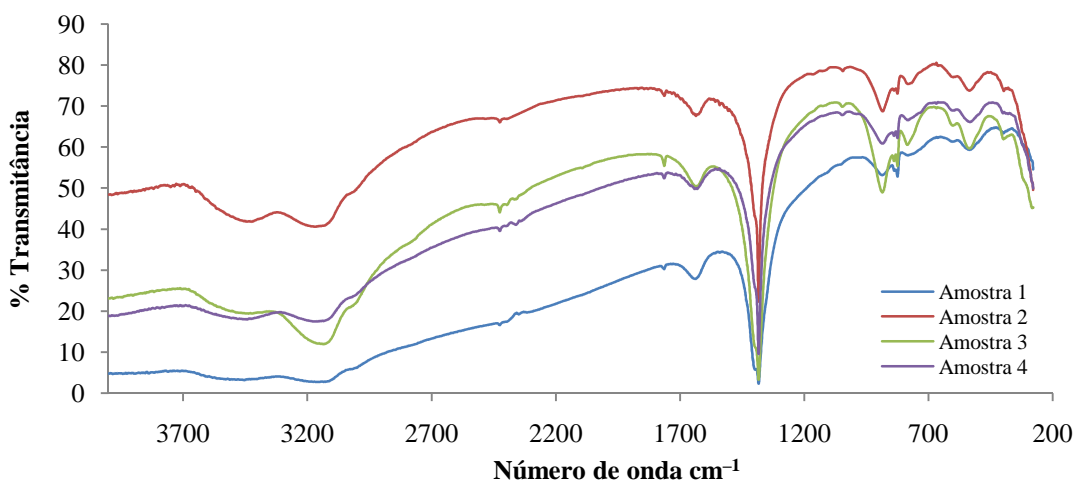


Figura 6.23 – Espectro FTIR das amostras de arsenato de alumínio com 12 dias de envelhecimento

Através da Figura 6.23 é possível constatar uma elevada semelhança entre os espectros das diferentes amostras para valores superiores a 1250 cm^{-1} . Abaixo deste valor verificam-se algumas diferenças significativas, nomeadamente, entre os $1000\text{--}500\text{ cm}^{-1}$ que correspondem a algumas bandas de arsénio. Apesar de serem identificadas bandas a aproximadamente 800 cm^{-1} nada indica que o arsénio se encontra quimicamente ligado aos iões de alumínio, podendo este apenas estar adsorvido.

Foram feitos estudos posteriores de difracção de raio-X para investigar a presença de arsénio ligado quimicamente aos iões de alumínio. Uma amostra de cada sólido foi recolhida quando perfez 35 dias e, os difractogramas de raio-X foram compilados numa única imagem (Figura 6.24).

Como se pode observar pela Figura 6.24 há sinais muito estreitos em detrimento de outros mais largos que indicam que alguns constituintes do sólido são mais cristalinos que outros.

Poder-se-ia esperar a presença de alguma das fases sólidas: alarsite^[91] (AlAsO_4), bulachite^[92] ($\text{Al}_2(\text{AsO}_4)(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) ou mansfieldite^[93-95] ($\text{AlAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) pois assim justificaria a ligação química do arsénio(V) ao catião alumínio. No entanto, nestes difractogramas de raio-X apenas foram identificadas as fases sólidas alarsite e mansfieldite da lista anteriormente referida.

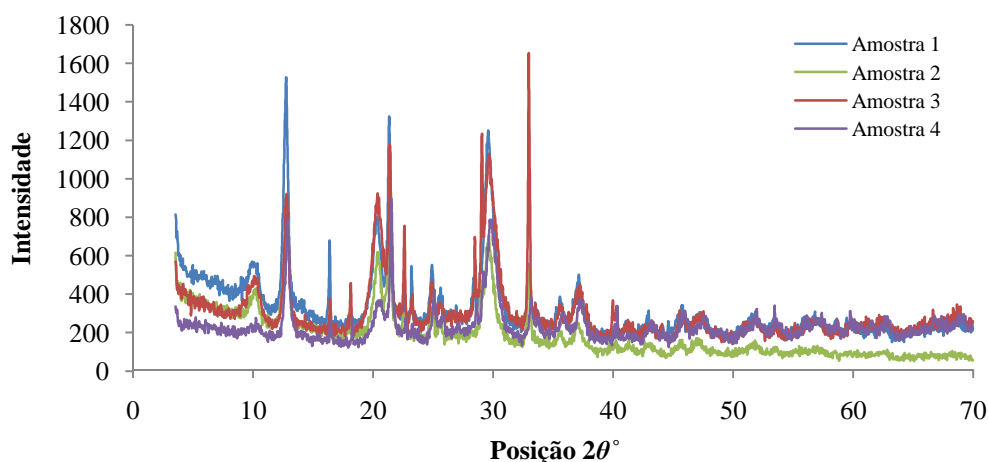


Figura 6.24 – Difractograma de raio-X das amostras de arsenato de alumínio (35 dias de envelhecimento)

Do ponto de vista químico é possível coexistirem as fases sólidas alarsite e mansfieldite no mesmo sólido. Harrison *et al*^[93] sintetizou mansfieldite numa abordagem alcalina e, Le Berre *et al*^[94] sintetizou a mesma fase sólida segundo uma abordagem ácida. A alarsite é um mineral cuja presença foi identificada nas proximidades de zonas vulcânicas^[91].

Uma vez que se verificaram variações no valor de pH com o passar do tempo bem como alterações do aspecto das soluções teve que se comprovar a ocorrência de transformações químicas e estruturais dos sólidos formados. Assim, realizou-se um FTIR, TGA e DRX da amostra 4 devido ao facto de, esta além de ser a que apresentava pH sempre inferior também foi a que sofreu mais alterações ao longo do tempo distinguindo-se das restantes amostras pelo facto de formar cristais enquanto as outras formavam uma “cola” com elevada dificuldade em secar.

Observando os espectros de FTIR da amostra 4, na Figura 6.25, relativos a diferentes tempos de envelhecimento interpretam-se apenas as diferenças significativas a aproximadamente 800 cm^{-1} que, claramente, se relaciona com as bandas de ligação do arsénio. Assim, verifica-se que se formam ligações com o arsénio entre os 12 e os 63 dias podendo estar a formar-se uma nova fase sólida. As restantes bandas permanecem mais ou menos constantes embora se observe variação de intensidade são elas a ~ 3100 e 1400 cm^{-1} que correspondem, respectivamente, à presença de água e, nitratos.

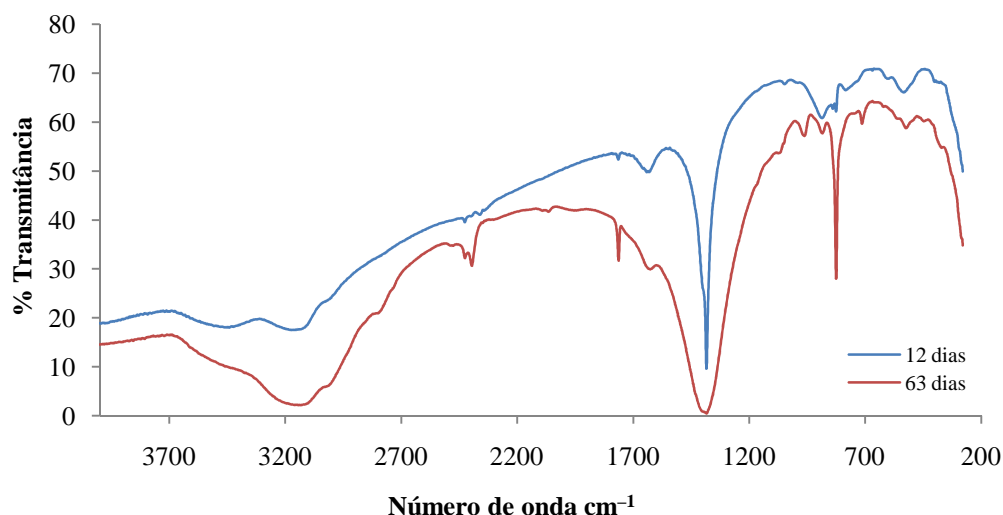


Figura 6.25 - Espectro FTIR da amostra 4 com 12 e 63 dias de envelhecimento

Seguidamente, é mostrado o difractograma de raio-X da amostra 4 com três tempos de envelhecimentos diferentes, a saber, 35 dias, 63 dias e, 180 dias (Figura 6.26). Já tinha sido referida a presença de fases sólidas contendo arsénio no difractograma de raio-X feito a 35 dias, no entanto, a alarsite e a mansfieldite não foram as únicas fases sólidas identificadas. Há um sólido com um padrão de difracção muito coincidente com o padrão de difracção do zeólito AlPO_4 o que significa que, poderemos eventualmente estar na presença de um padrão de difracção de um zeólito contendo alumínio pois, há muitas semelhanças entre a química dos fosfatos e a química do arsénio. Uma vez que, a base de dados não continha a informação relativa a este zeólito (contendo arsénio e alumínio) foi impossível comprovar esta fase sólida presentemente, no entanto, será estudada mais profundamente no futuro. Também se verificou a presença de nitrato de amónio.

Estaríamos à espera da diminuição ou mesmo desaparecimento da fase sólida designada por mansfieldite dado que o pH da solução decrescia com o decorrer do tempo contudo isso não se verificou. Mas, o decréscimo do pH justifica-se de igual forma pois, apesar de haver dados que indicam a presença do mineral mansfieldite a 63 dias e a 180 dias, verifica-se que, com o aumento do tempo de envelhecimento, surgem picos mais intensos de nitrato de amónio. Então, com o passar do tempo vários fenómenos se verificam na amostra 4, são eles:

- desaparecimento dos picos relativos ao mineral alarsite (AlAsO_4);

- formação de nitrato de amónio (NH_4NO_3) e, di-hidrogenoarsenato de amónio ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{AsO}_4$);

- o padrão do sólido com a estrutura do zeólito AlPO_4 que surgiu aos 35 dias adquiriu uma outra forma, isto, a partir dos 63 dias surgem picos relativos a um padrão de difracção muito semelhante ao zeólito A.

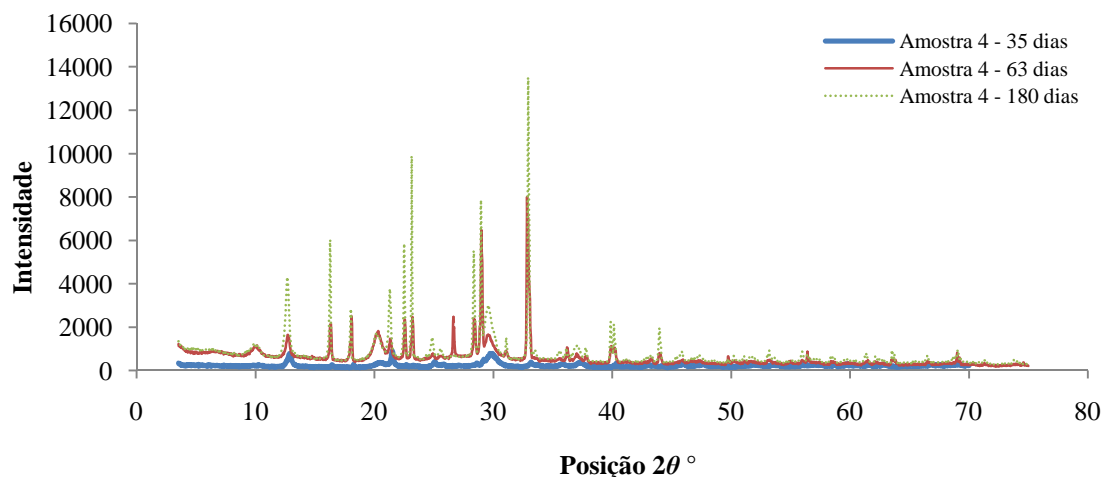


Figura 6.26 - DRX da amostra 4 com diferentes tempos de envelhecimento (35, 63 e 180 dias)

Portanto, estes resultados estão coerentes com os resultados de FTIR dado que a presença quer de ião amónio quer de ião nitrato está justificada. O aumento da intensidade da banda de arsénio também se justifica dado que o hidrogenoarsenato de amónio usado como reagente nesta síntese poderá não ter reagido todo e, com o decorrer do tempo vai cristalizando em di-hidrogenoarsenato de amónio. Verifica-se igualmente, o desaparecimento da alarsite bem como do padrão de difracção do sólido com a estrutura do zeólito AlPO_4 o que está conforme dado que, tanto a alarsite como o zeólito AlPO_4 teriam a mesma fórmula de estrutura no entanto, observa-se o aparecimento de picos com padrão de difracção muito coincidentes com os do zeólito A da base de dados.

As transformações verificadas ao longo do tempo de envelhecimento não surpreendem dado que vários autores que estudaram o comportamento do alumínio têm vindo a referir as pequenas transformações que ocorrem nos compostos deste elemento e a forma como isso influencia os produtos finais^[96].

Como o pH das amostras ainda não se encontra estável continuar-se-á a estudar as modificações que ocorrem nas experiências contendo iões alumínio e arsénio(V).

Na Figura 6.27 é mostrada a TGA da amostra 4 com 63 dias de envelhecimento que reporta perda de 48,3 % de massa do composto o que está associado à perda de água contida nas fases sólidas. Tendo em conta que, neste composto foram identificadas 4 fases sólidas: mansfieldite (arsenato de alumínio com duas moléculas de água), nitrato de amónio (NH_4NO_3), di-hidrogenoarsenato de amónio ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{AsO}_4$) e, um sólido com a estrutura do zeólito A e, como a mansfieldite contém moléculas de água assim como a estrutura do zeólito, a massa perdida deve corresponde à perda de massa de água destes sólidos. A água contida nos poros do zeólito pode sair por temperaturas superiores a 100 °C assim, como a água de cristalização da mansfieldite. A perda de massa observada a temperaturas inferior a 100 °C pode ser devida a água adsorvida. Assim, conclui-se que, a amostra contém elevada quantidade de água ou elementos voláteis e, que se degrada termicamente a aproximadamente 250 °C.

Ter-se à que fazer outra TGA à mesma amostra, com um tempo de envelhecimento muito mais longo para verificar se a quantidade de água presente na amostra tende a diminuir ou a aumentar.

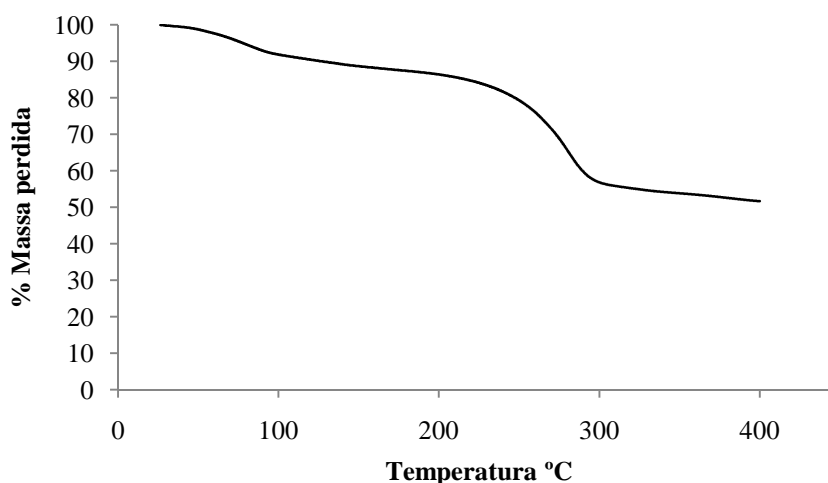


Figura 6.27 - TGA da amostra 4 com 63 dias de envelhecimento

O pH é importante não só por originar sistemas em que a secagem do sólido é fácil e rápida mas porque determina a composição química do sólido. Salienta-se o facto da amostra 4 ser aquela que no Quadro 6.8 apresenta pH sempre inferior às restantes e, ao

nível macroscópico também é a que mostra diferenças significativas, daí o estudo mais aprofundado desta amostra.

As condições da solução poderiam influenciar a formação de várias espécies de alumínio hidrolisadas podendo estas incluir monómeros $[\text{AlOH}^{2+}]$, $[\text{Al}(\text{OH})_2^+]$ e $[\text{Al}(\text{OH})_3]$ e espécies polinucleares $[\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}]$ ou $[\text{Al}_3(\text{OH})_4^{5+}]$ ^[97]. Quando a solução é ácida poderiam surgir 3 grupos de espécies distintas: monómeros de complexos de hidróxido de alumínio, iões poliméricos (complexos) ou polinucleares de hidróxido de alumínio e, gibbsite cristalina ou microcristalina $[\text{Al}(\text{OH})_3]$. A co-existência destas espécies ou apenas a existência de uma delas depende das condições da hidrólise, nomeadamente, o valor do pH, concentração dos iões alumínio, força iónica e, tempo de envelhecimento dos produtos da hidrólise. Contudo, apesar de parecer favorável a formação de hidróxidos de alumínio não se conseguiu provar a sua existência e, se tal se verificasse implicaria que poderia não haver alumínio disponível para formar ligações com o arsénio. Assim, por esta razão, fez-se a adição estratégica de alumínio, isto é, adicionou-se lentamente o alumínio a um excesso de arsénio(V). Deste modo, existia sempre um excesso de arsénio(V) em relação ao ião alumínio.

A observação da amostra 4 com 63 dias ao microscópio óptico de varrimento (SEM) permitiu distinguir dois constituintes com propriedades físicas e químicas completamente distintas. Na Figura 6.28 observa-se a existência de partículas com dimensões e rugosidades diferentes. As partículas com superfície mais rugosa pareciam ter a sua génese explicada pela sobreposição de camadas tal como mostra a Figura 6.29. Uma análise mais cuidada usando SEM-EDS revelou a existência de arsénio unicamente neste tipo de partículas. Assim, por EDS conseguiu-se uma aproximação relativa à composição desta amostra que indica que há, aproximadamente, 12 % de arsénio, 31 % de nitrogénio, 3 % de alumínio e 54 % de oxigénio. Esta percentagem é relativa aos átomos existentes na amostra. O nitrogénio também foi identificado por difracção de raio-X no entanto, por esta técnica (SEM-EDS) foi identificada a presença de elevado número de átomos (30 %) que, poderão estar quantificados por excesso bem como os átomos de oxigénio.

As partículas com superfície mais uniforme (Figura 6.30) eram essencialmente constituídas pelos elementos oxigénio e nitrogénio. Como a quantificação destes

elementos por este método tem um erro exageradamente elevado não se pode atribuir uma estequiometria através dos resultados.

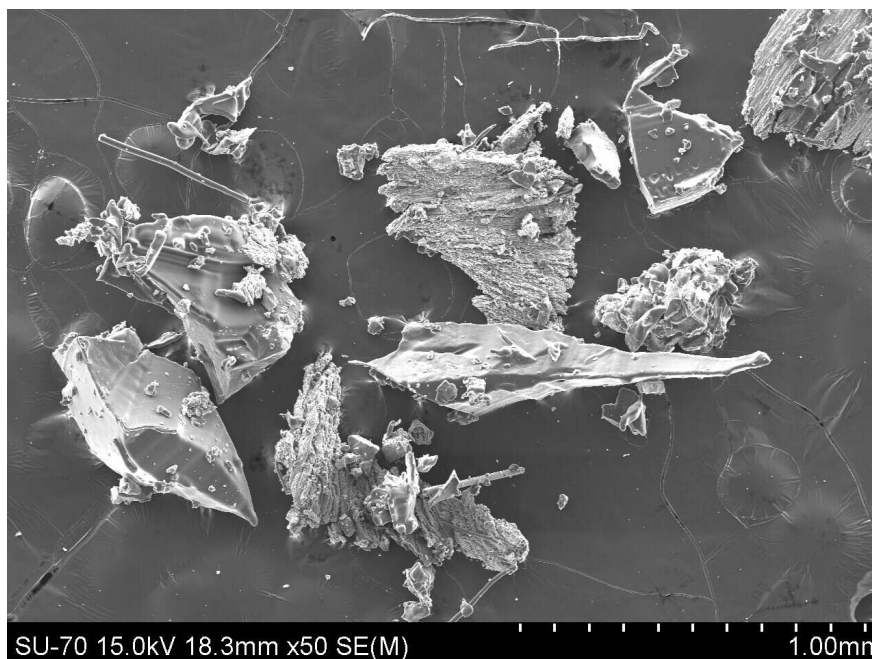


Figura 6.28 - Imagem SEM da amostra 4 ampliada 50x

Apenas se pode afirmar que a parte amorfa deste composto sintetizado tem na sua constituição elevadas quantidades de nitrogénio e oxigénio e, quantidades vestigiais de alumínio e arsénio. Assim, os resultados obtidos por SEM-EDS foram: aproximadamente 45 % de nitrogénio, 0,5 % de arsénio; 0,1 % de alumínio e; 54 % de oxigénio. Apesar de ser complexo sugerir uma estequiometria para esta fase sólida arrisca-se afirmar que esta fase sólida é unicamente constituída por nitrato de amónio, pois, segundo cálculos a composição de nitrogénio e oxigénio seriam, respectivamente, 40 e 60 % e, tendo em conta os resultados de SEM-EDS (45 % nitrogénio e 54 % de oxigénio) pode-se afirmar, com alguma segurança, a presença desta fase sólida dado que já havia sido confirmada a sua presença quer por DRX quer por FTIR.

Em suma, pode-se afirmar que, apenas existem dois tipos de morfologias na amostra submetida a SEM: uma rugosa e uma com aspecto mais vítreo. Por SEM-EDS identificou-se a presença significativa de arsénio e alumínio apenas na fracção rugosa sendo a outra fracção essencialmente constituída por átomos de oxigénio e de nitrogénio.

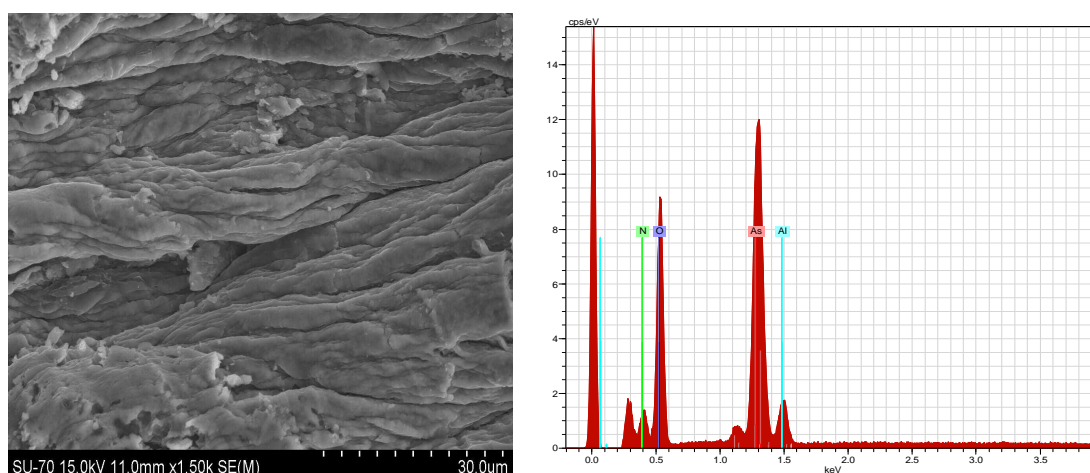


Figura 6.29 - Imagem SEM da fracção rugosa da amostra 4 ampliada 1500x e, EDS dessa zona

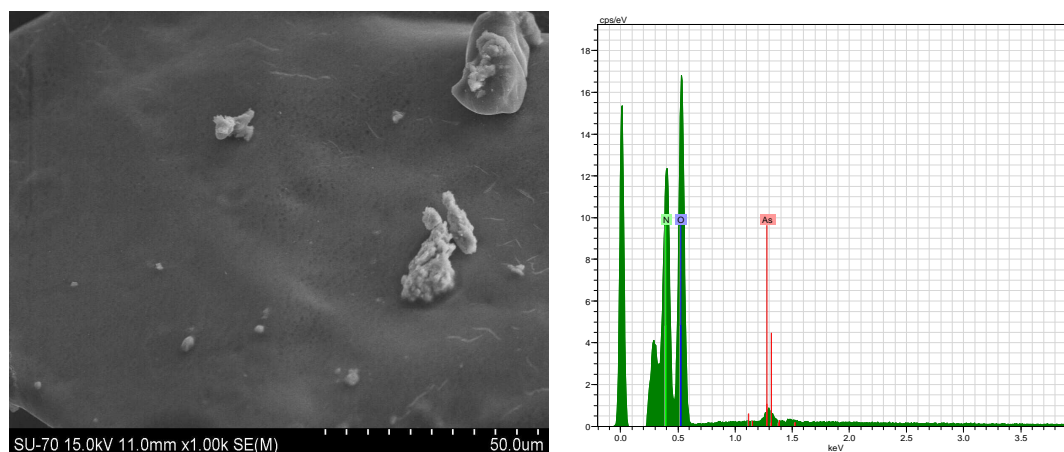


Figura 6.30 - Imagem de SEM da fracção vítrea da amostra 4 ampliada 1500x e, EDS dessa zona

A partir da imagem da Figura 6.31 foi feito o mapa de distribuição dos elementos alumínio (Al), arsénio (As) e nitrogénio (N) da amostra 4. Apesar de parecer linear, a definição feita anteriormente (relativa à composição química da fracção rugosa e da fracção vítrea) agora constata-se que há algumas fracções de partículas de material amorfo (constituído essencialmente por oxigénio e nitrogénio) aprisionado nas partículas cristalinas (maioritariamente constituído por alumínio e arsénio).

A existência de material amorfo na fracção rugosa faz sentido, do ponto de vista químico, uma vez que, tal como explicado na síntese (5.2.1), por diversas vezes foi necessário proceder ao aumento do pH por adição de solução aquosa concentrada de amoníaco, com ocorrência de floculação. Os flocos formavam-se precisamente no local

onde as gotas da solução aquosa concentrada de amoníaco caíam na solução. Dadas as elevadas concentrações de arsénio e alumínio na solução a introdução do amoníaco para promover o aumento do pH revelou-se benéfica do ponto de vista da formação do precipitado, no entanto, alguns elementos, nomeadamente nitrogénio, ficaram aprisionados entre as camadas formadas.

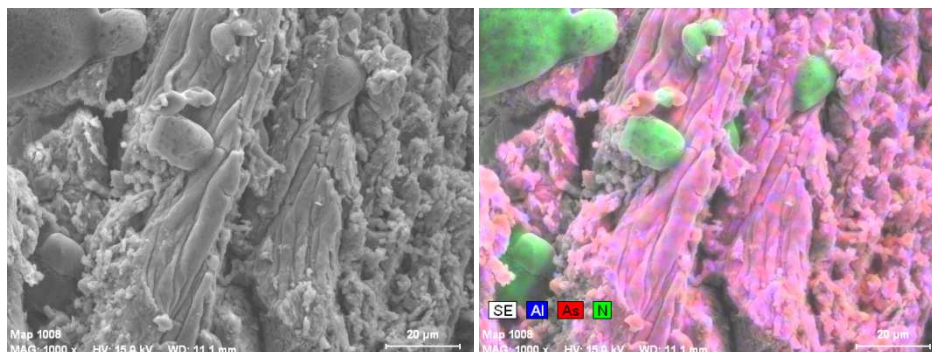


Figura 6.31 - Imagem de SEM da amostra 4: fracção rugosa (à esquerda) e, mapa de distribuição dos elementos alumínio (Al), arsénio (As) e nitrogénio (N) (à direita)

As diversas camadas formadas explicam-se pela variação de pH da solução. O aumento do pH por adição da solução aquosa concentrada de amoníaco pode conduzir à introdução de alguns átomos de nitrogénio na estrutura dos sólidos. Cada vez que se aumentava o pH formava-se mais precipitado. Com o passar do tempo o pH diminuía o que estaria associado a libertação de iões H^+ em solução ou, mobilização de iões OH^- da solução para a suspensão, havendo aumento da concentração de iões H^+ em solução adicionava-se solução aquosa concentrada de amoníaco.

Apenas se controlou o pH com adição de solução aquosa concentrada de amoníaco até aos 13 dias de reacção. Após esse período de tempo deixou-se a reacção ocorrer naturalmente porém media-se periodicamente o pH sem adição de mais amoníaco concentrado.

A formação da fase mais amorfa mostrada na Figura 6.30, constituída essencialmente por nitrogénio e oxigénio, deve-se ao facto de todos os reagentes usados terem em comum os constituintes nitrogénio e oxigénio. Como as condições da reacção eram favoráveis verificou-se a formação de nitrato de amónio.

Apesar de ser esperada a formação de polímeros e iões complexos de alumínio que justificariam a fase amorfa, no entanto, através de SEM não se identificou quantidades de alumínio significantes na fase amorfa, estando afastada a hipótese de formação de fases amorfas contendo alumínio.

Foram preparadas várias grelhas, com amostra, para serem observadas no TEM pois verificou-se que, com a aproximação do feixe de electrões a amostra alterava-se observando-se ejeção de componentes da mesma. Na Figura 6.32, a imagem à esquerda foi preparada fazendo mergulhar a grelha na solução onde o próprio sólido se formava com o envelhecimento dos sólidos. Assim, apesar de ser visível um filme formado pelo solvente observa-se uma partícula estirada com algumas centenas de nanómetros de comprimento. Não foi possível aproximar mais o feixe de electrões dado que a amostra se decompunha sendo visível a libertação de componentes. Na Figura 6.32, ao centro, observa-se uma imagem cuja grelha foi preparada com uma pequena quantidade de amostra sólida em etanol promovendo a formação de uma suspensão. Na imagem vê-se uma partícula com forma mais ou menos quadrada com lado igual a 2000 nm a partir da qual foi possível fazer difracção de electrões. Os valores de diâmetro (d) obtidos foram os seguintes: 5; 11,1; 12,2; 15,5; 18,3; 20,5; 23,8; 25; 28,8; 33,3 e 40 μm .

Através dos diâmetros obtidos por difracção de electrões foi possível identificar alguns picos existentes no difractograma de raio-X (Figura 6.24) que correspondem à fase sólida identificada como sendo a mansfieldite. Há alguns diâmetros que correspondem à fase sólida semelhante a AlPO_4 , ao zeólito A e, ao nitrato de amónio, no entanto, como é tão reduzido o número não se pode afirmar com segurança a existência da fase sólida.

Convém realçar o facto de não ter sido possível efectuar difracção de electrões numa amostra de solução-mãe de arsenato de alumínio dado que não difractou podendo estar em causa a existência de átomos de nitrogénio e, consequentemente o sólido tornou-se amorfo daí a impossibilidade de efectuar a difracção de electrões.

Através desta técnica de caracterização confirmaram-se alguns resultados já obtidos pelas técnicas anteriores. Havia algum receio na produção de uma suspensão da amostra 4 em etanol dado que poderia haver alteração da amostra no entanto, tal não se verificou.

Assim, nesta síntese:

- não se produziu unicamente arsenato de alumínio (anidro e/ou hidratado) como se desejaria;
- os sólidos formados são extremamente solúveis, apesar de não se ter determinado a solubilidade porque a solução e o precipitado ainda não estão em equilíbrio, pode-se concluir que são extremamente solúveis dado que pouco precipitado se formou mesmo tendo-se adicionado 45 g de reagentes num volume final de 60 mL;
- pequenas variações de pH influenciam o produto final obtido.

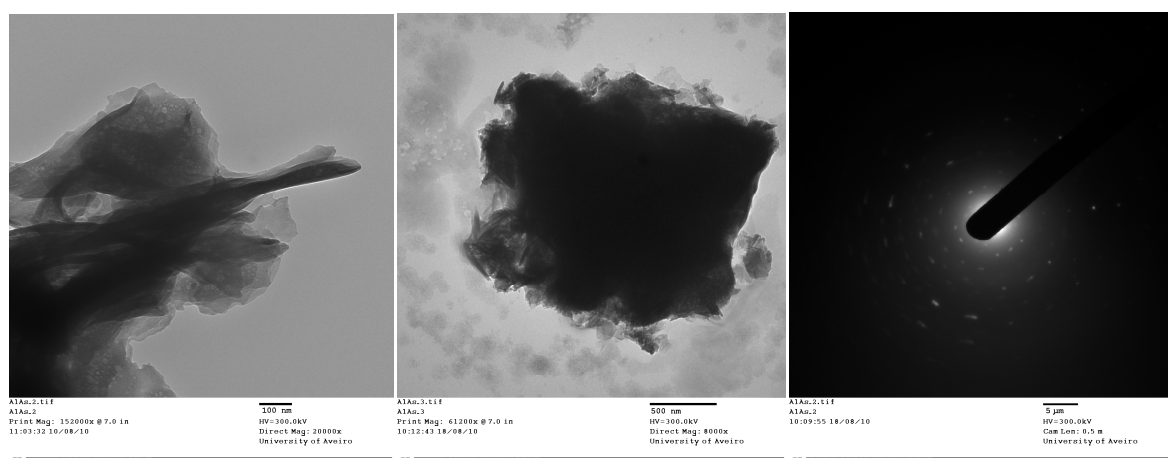


Figura 6.32 - Imagens TEM da amostra 4. À esquerda: solução-mãe, ao centro: suspensão da amostra em etanol, à direita: difracção de electrões da imagem do centro.

Como se verificou na secção 6.2.2 o HCS-Al não apresentou uma actuação muito boa e, na solução ocorreram diversas oscilações de pH ao longo do tempo. Da mesma forma que, na síntese a influência do pH se fez sentir, também a actuação do material híbrido poderá ser sensível a pequenas variações desta grandeza. A presença da sílica e do alumínio em ambiente alcalino já foi investigada e, nem sempre é favorável dado que a presença da sílica promove a formação de flocos bem como a precipitação de hidróxidos de alumínio^[98]. Apesar de não haver dados existentes para pH ácido pensa-se que possam ter-se formado alguns hidrogenossilicatos de alumínio daí a redução do diâmetro do poro e, consequentemente o aumento da área superficial. Contudo, a ligação com o arsénio permanece inalterada apesar das características do material em causa. Devido à elevada solubilidade dos arsenatos do alumínio não se esperava que se formassem ligações entre o alumínio contido no material HCS e o arsénio(V) existente

em solução logo o arsénio que havia em solução não seria adsorvido pelo material, tal como se verificou no ensaio 6.2.2.

6.3.2 Caracterização de hidrogenoarsenatos de estrôncio

Os cristais obtidos nas experiências de síntese de sólidos contendo estrôncio e arsénio(V) foram caracterizados por forma a identificar o sólido obtido e, averiguar algumas das suas propriedades químicas, físicas e/ou morfológicas. Assim, seguidamente é apresentado o espectro de infravermelho (Figura 6.33), termograma (Figura 6.34), bem como o difractograma de raio-X (Figura 6.35) dos cristais obtidos.

A análise do espectro de infravermelho permitiu inferir a presença de água (banda larga a $\sim 3300\text{ cm}^{-1}$), através das bandas que surgem a $\sim 800\text{ cm}^{-1}$ infere-se a presença de grupos tetraédricos de AsO_4 , a banda a $\sim 1650\text{ cm}^{-1}$ corresponde à presença do ião amónio livre, entre $1200\text{-}1050\text{ cm}^{-1}$ verificam-se bandas que correspondem à vibração da ligação C-O e, a 1380 cm^{-1} verifica-se uma banda que corresponde à vibração da ligação C-H provenientes do ião acetato. A presença destas bandas características quer do ião amónio quer da ligação C-O apenas se devem ao facto de ter enviado a amostra para FTIR sem ter procedido à lavagem dos cristais obtidos.

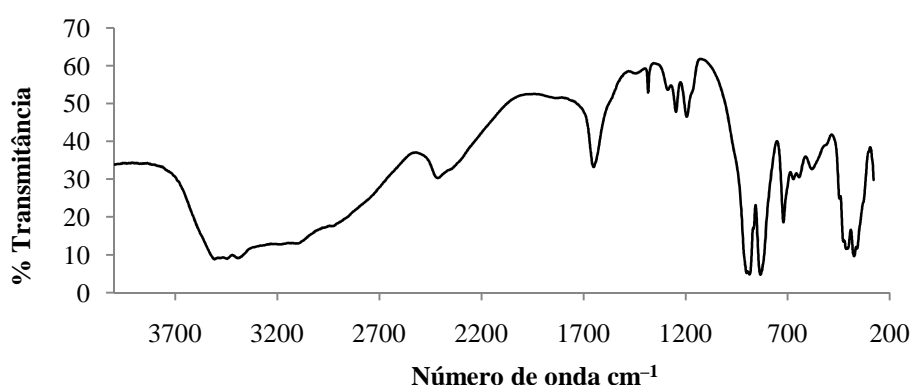


Figura 6.33 - Espectro FTIR de hidrogenoarsenatos de estrôncio

Através da Figura 6.34 é possível verificar que, ao aquecer a amostra até aos $700\text{ }^{\circ}\text{C}$, houve uma perda de massa correspondente a aproximadamente 16 % estando esta massa associada à perda de moléculas de água presentes na estrutura dos compostos existentes na amostra.

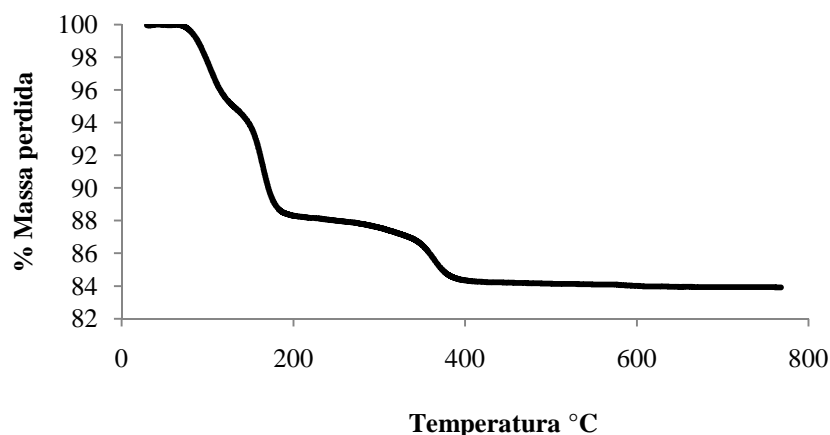


Figura 6.34 - TGA da mistura de hidrogenoarsenatos de estrôncio

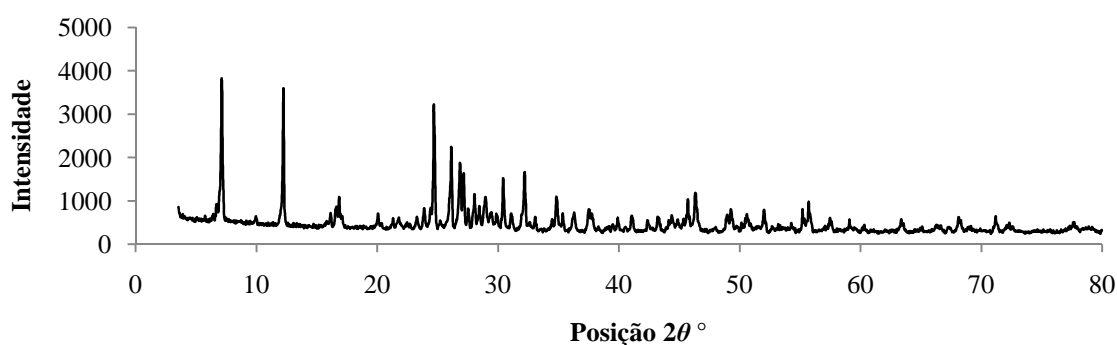


Figura 6.35 - Difractograma de raio-X da amostra que contém hidrogenoarsenatos de estrôncio

O difractograma de raio-X de pó mostrado na Figura 6.35 ilustra a presença de duas fases sólidas cristalinas uma das quais identificadas imediatamente: $\text{SrHAsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. A outra fase sólida de identificação difícil foi estudada através de difracção de raio-X de cristal único. Esta técnica permitiu contribuir para o conhecimento da estrutura, forma, tamanho da célula unitária bem como das respectivas posições atómicas. Assim, a partir de um cristal com dimensões 0,01; 0,01 e 0,30 mm obtiveram-se os dados contidos no Quadro 6.9.

Segundo os resultados obtidos experimentalmente as fases sólidas contidas no sólido sintetizado foram: $\text{SrHAsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e $\text{SrHAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ cristalizando, respectivamente, nos sistemas cristalográficos ortorrômbico^[88] e triclínico. Uma das fases já se encontrava identificada^[88] por difracção de raio-X de pós dado que existia compatibilidade entre os dados obtidos pelo difractograma (distâncias interplanares, d_{hkl}) comparados com os

dados existentes na base de dados *Joint Committee for Power Diffraction Standards – International Centre for Diffraction Data* de 2009 (JCDD-PDF4-2009).

Quadro 6.9 - Dados de difracção de cristal único da amostra contendo hidrogenoarsenatos de estrôncio

<i>Fórmula Molecular</i>	<i>SrHAsO₄2H₂O</i>	<i>SrHAsO₄H₂O</i> ^[88]
Massa molecular (gmol⁻¹)	263,56	245,56
Sistema cristalino	Triclínico	Ortorrômbico
Grupo espacial	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>Pbca</i>
Parâmetros da célula		
<i>a</i> (Å)	7,2342	7,4361(17)
<i>b</i> (Å)	12,3107	8,4808(15)
<i>c</i> (Å)	12,716	14,3480(6)
α (°)	88,84	90,0000
β (°)	73,97	90,0000
γ (°)	74,80	90,0000
V (Å³)	1132,462	904,8(5)
Z	2	8
Radiação utilizada Mo-Kα	$\lambda = 0,71073$ Å	$\lambda = 0,71073$ Å
T (K)	150(2)	293(2)
Coefficiente de absorção (mm⁻¹)	16,485	19,084
Região de “varredura” angular θ °	2,5-29,14	31,97
Índices de Miller		
<i>h</i>		$0 \leq h \leq 11$
<i>k</i>		$0 \leq k \leq 12$
<i>l</i>		$0 \leq l \leq 21$

Para a outra fase sólida os parâmetros da célula unitária foram obtidos a partir dos dados recolhidos por difracção de raio-X de cristal único através do tratamento das distâncias no programa *Diamond*, *Xshell 3.0* e, *Mercury 1.4.2*. Assim, por tratamento dos dados conseguiu-se propor uma estrutura (Figura 6.36) para a fase sólida agora identificada e, cuja célula unitária com esses parâmetros, até à data não se encontra publicada na literatura.

Como se pode observar a estrutura é constituída por lamelas orientadas como mostra a Figura 6.36 estando as águas orientadas para o interior das lamelas.

Apesar de não ser muito visível na Figura 6.36, há quatro átomos de estrôncio com ambientes cristalográficos diferentes bem como há quatro átomos de arsénio com ambientes cristalográficos diferentes o que implica que adquirem posições atómicas diferentes. A primeira esfera de coordenação do arsénio é igual para todos os átomos deste elemento, pois este encontra-se no centro de um tetraedro definido por átomos de oxigénio. A segunda esfera de coordenação do arsénio é diferente para cada um dos átomos de arsénio cristalograficamente diferentes. Assim, tem-se que, num dos arsénios

os átomos de oxigénio encontram-se todos ligados a pelo menos um átomo de estrôncio; outro arsénio apresenta três dos seus átomos de oxigénio ligados a um átomo de estrôncio e o outro átomo de oxigénio está ligado a um protão; o terceiro arsénio apresenta 3 átomos de oxigénio ligados a um estrôncio e, um dos átomos de oxigénio está ligado a um estrôncio e a um grupo hidroxilo. O quarto arsénio apresenta igualmente na primeira esfera de coordenação 4 átomos de oxigénio dos quais dois deles estão ligados a um protão cada um, formando assim dois grupos hidroxilo, um oxigénio está ligado a dois protões (formando uma molécula de água) e, um oxigénio está ligado a dois átomos de estrôncio.

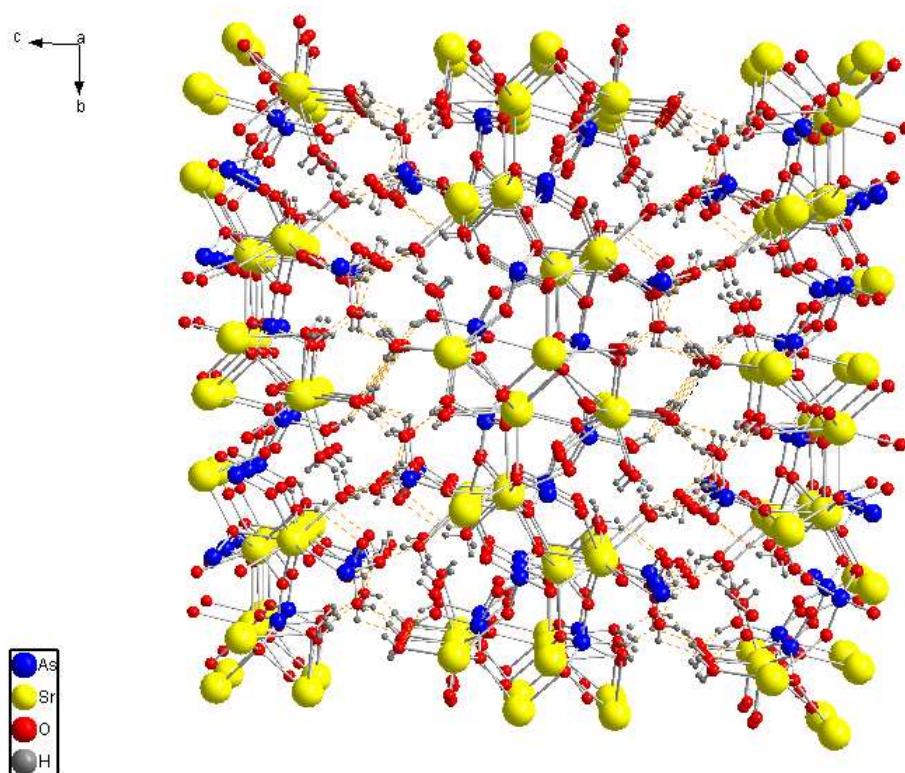


Figura 6.36 - Estrutura da fase sólida identificada por cristal único com a fórmula $\text{SrHAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Apesar de não estar mostrado na Figura 6.36, a célula unitária é constituída por duas unidades assimétricas daí o Z ser igual a 2 que, por operações de simetria dá origem à célula unitária. A reprodução da célula unitária deu origem à estrutura lamelar anteriormente referida. As diferentes lamelas encontram-se ligadas entre si por pontes de hidrogénio.

Embora haja duas fases sólidas na mesma amostra, o facto de apresentarem sistemas cristalográfico diferentes, triclínico e ortorrômbico, facilita a identificação de cada fase por difracção de raio-X de cristal único já que esta técnica distingue bem os sistemas cristalográficos dado que calcula os diversos parâmetros das células unitárias.

A selecção do cristal único foi efectuada tendo em conta os resultados previamente obtidos por SEM. Através desta técnica de caracterização foi possível identificar estruturas com morfologia semelhante a agulhas (Figura 6.37) no entanto, quando se fez uma ampliação de uma agulha verificou-se a existência de uma segunda morfologia.

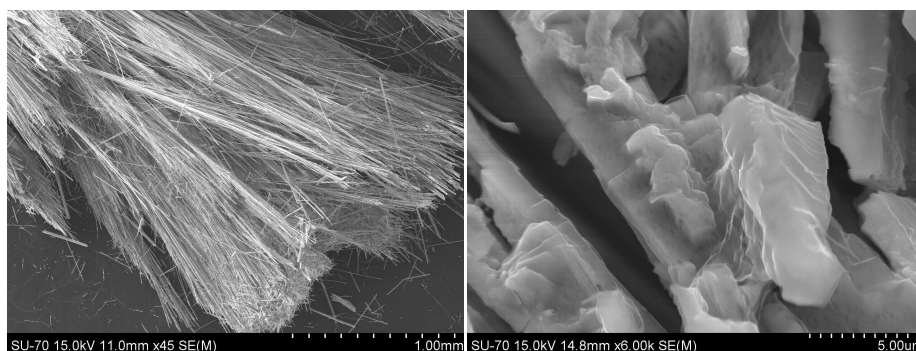


Figura 6.37 - Imagem SEM da mistura de hidrogenoarsenatos de estrôncio, à esquerda ampliada 45x, à direita ampliada 6000x.

Seguidamente é mostrada uma imagem SEM (Figura 6.38) bem como o respectivo EDS da fracção da amostra idêntica a agulhas.

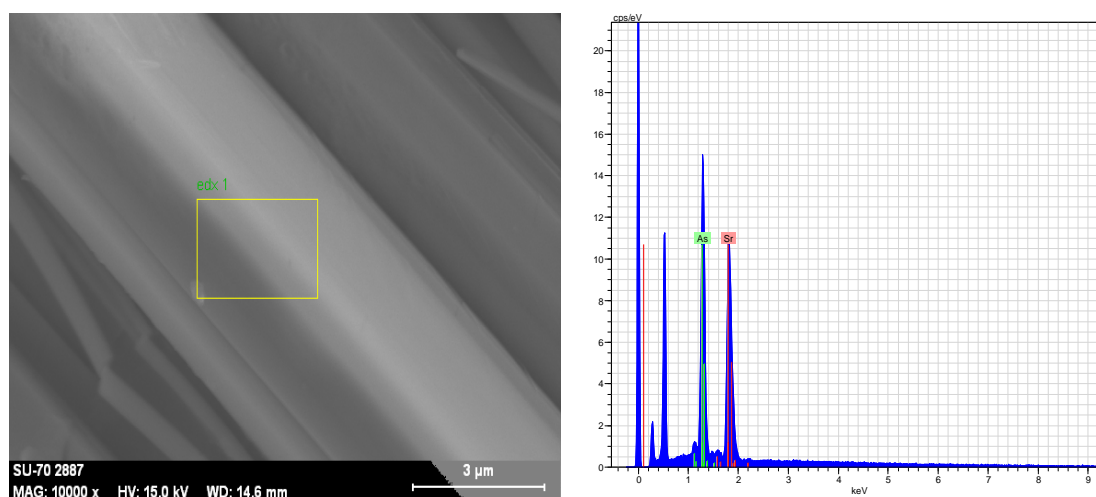


Figura 6.38 – Imagem SEM das agulhas de hidrogenoarsenato de estrôncio di-hidratado ampliada 10000x (à esquerda) e, à direita EDS da zona identificada

Segundo o resultado de SEM-EDS esta amostra contém aproximadamente 19 % de átomos de estrôncio, 17 % de átomos de arsénio e, 64 % de átomos de oxigénio. Este resultado está de acordo com a fórmula de estrutura obtida através da difracção de raio-X de cristal único uma vez que se infere a existência de igual proporção de átomos de estrôncio e de arsénio. No entanto, a percentagem de átomos de oxigénio não está coerente dado que a quantificação foi efectuada por defeito, isto é, o resultado mostra que temos 4 átomos de oxigénio e, na realidade identificaram-se 6 átomos deste elemento na estrutura. É vulgar haver uma discrepância nos resultados relativos à quantificação de oxigénio e de nitrogénio no SEM-EDS assim, justifica-se o resultado ser inferior ao efectivamente esperado.

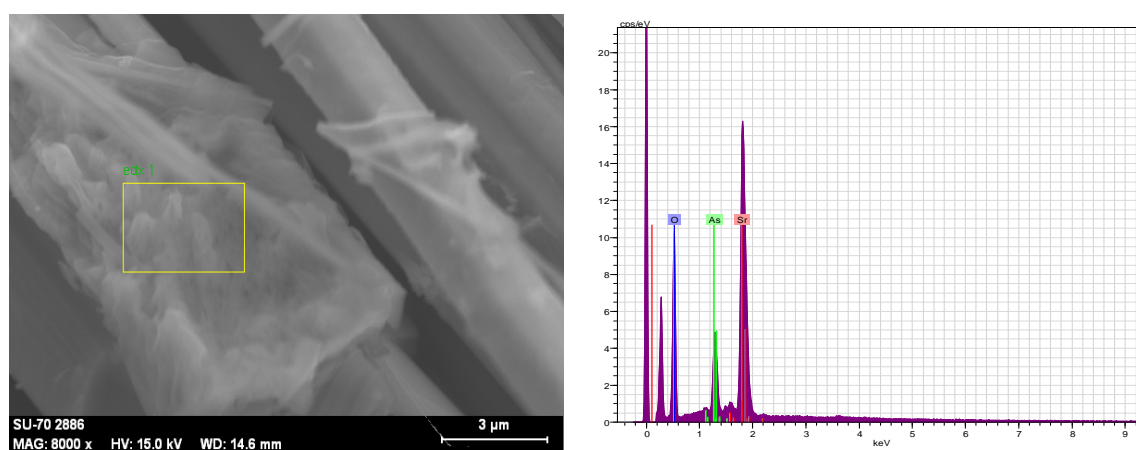


Figura 6.39 - Imagem SEM do $\text{SrHAsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, à esquerda ampliada 8000x e, à direita EDS da zona seleccionada

A Figura 6.39 ilustra uma ampliação da fase sólida que se deposita ao longo de algumas agulhas. A ampliação mostra pequenos flocos constituídos por aglomerados deste sólido. Através do SEM-EDS foi possível caracterizar quimicamente este sólido: a percentagem de estrôncio é aproximadamente 24 %, a percentagem de átomos de arsénio é ~6 % e, 70 % é a percentagem de átomos de oxigénio.

Era esperado que a quantidade de átomos de oxigénio diferissem da amostra da fase sólida anterior no entanto, verificou-se um acréscimo exageradamente elevado. Até porque esperar-se-ia quantidades de átomos de arsénio e estrôncio semelhantes e, não foi, efectivamente, o que se obteve experimentalmente.

Uma amostra deste material sintetizado foi submetida a TEM onde se obtiveram várias imagens como se pode verificar na Figura 6.40. Esta figura contém imagens de amostras

cujas grelhas foram colocadas em contacto com etanol formando uma suspensão. Pode-se observar, através da difracção de electrões, que estamos perante uma amostra policristalina o que implica que há vários cristais em vez de termos apenas um monocristal pois, observam-se círculos concêntricos. Os diâmetros destes círculos concêntricos são: 19,4; 22,8; 26,1; 30,6; 36,1; 42,2 e 45,0 μm . Estes valores estão de acordo com as distâncias interplanares (d_{hkl}) obtidas pelo difractómetro de raio-X no entanto, apenas 2 destes diâmetros correspondem à fase identificada pela base de dados ($\text{SrHAsO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$).

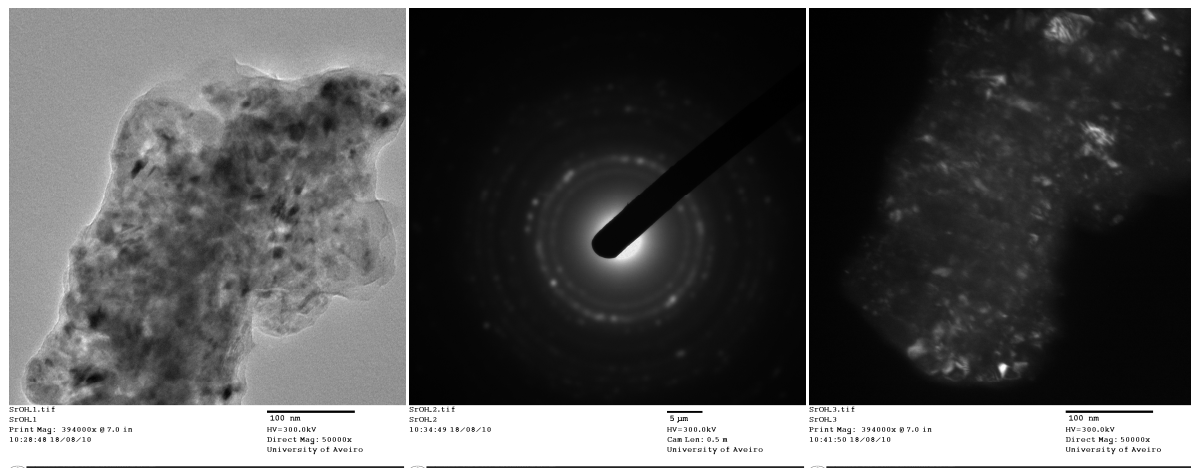


Figura 6.40 - Imagem de TEM da amostra que contém hidrogenoarsenatos de estrôncio cuja amostra do sólido foi colocada em etanol e preparada uma suspensão. À esquerda: imagem de um aglomerado de cristais, ao centro: difracção de electrões da imagem à esquerda, à direita vê-se o *dark field* da imagem à esquerda.

Tal como se pode verificar na última imagem que constitui a Figura 6.40, temos um *dark field* da amostra, esta técnica permite observar a aglomeração de vários cristais com diferentes dimensões possibilitando comprovar a existência de cristais com dimensões reduzidas tais como 18,2 nm e, os maiores com 54,5 nm.

Na Figura 6.41 é mostrada uma imagem de TEM de uma amostra da água-mãe onde se formaram os cristais que contêm as duas fases sólidas cristalinas.

Observam-se pequenos núcleos a partir dos quais crescem pequenas ramificações. Devido à baixa resolução e à fraca difracção destes fragmentos foi impossível comprovar a qual das fases sólidas pertenciam os sólidos observados. Contudo, pode pertencer à fase sólida que se deposita em cima das agulhas pois apresentam uma geometria diferente da geometria acicular.

Uma amostra desta água-mãe foi submetida a análise por ICP-MS com a finalidade de se averiguar a quantidade total de arsénio e estrôncio remanescentes. A concentração média de arsénio remanescente foi de $1,25 \times 10^3$ mg As/L e, de estrôncio foi de $4,37 \times 10^3$ mg Sr/L o que significa que 73 % da concentração inicial de arsénio foi gasta para produzir as fases sólidas já identificadas anteriormente e, 51 % da concentração inicial de estrôncio também foi usada para o mesmo fim.

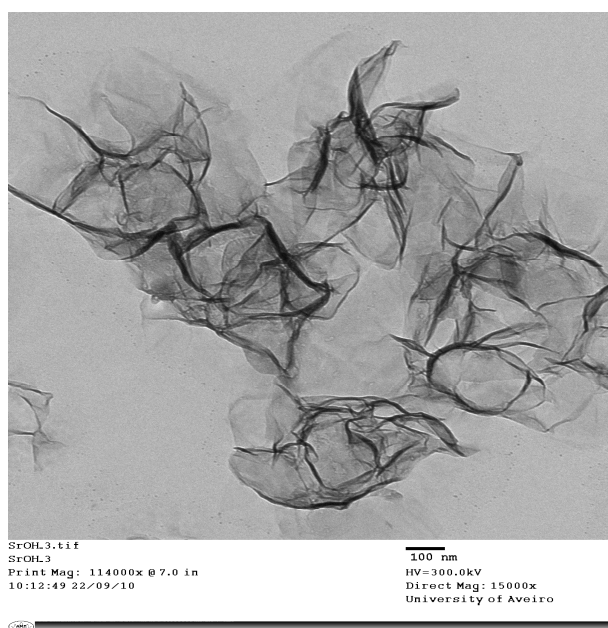


Figura 6.41 - Imagem TEM da água-mãe onde se formaram os hidrogenoarsenatos de estrôncio

Apesar de não ser possível quantificar a quantidade precisa de cada hidrogenoarsenato de estrôncio na mistura é importante referir que esta amostra apresenta uma quantidade de agulhas ($\text{SrHAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) muito elevada sendo esta a fase maioritária na amostra. Esta informação vai ao encontro do que havia referido aquando da análise de DRX dado que, a fase maioritária da amostra seria aquela cuja identificação não foi imediata.

6.3.3 Caracterização de arsenato e cloreto de estrôncio

A análise do espectro de infravermelho dos sólidos obtidos nas sínteses descritas em 5.2.3 (Figura 6.42) permitiu inferir a presença de água devido ao aparecimento de uma banda larga a $\sim 3300 \text{ cm}^{-1}$, através das bandas que surgem a $\sim 800 \text{ cm}^{-1}$ infere-se a presença de grupos tetraédricos de AsO_4 .

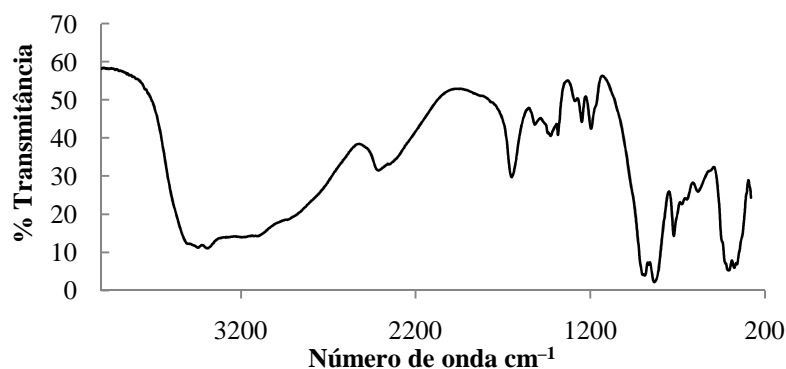


Figura 6.42 - Espectro FTIR da mistura $\text{SrHAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e, $\text{Sr}_5(\text{AsO}_4)_3\text{Cl}$

Surgem bandas a aproximadamente $\sim 1650 \text{ cm}^{-1}$ que correspondem à presença do ião amónio livre, entre $1200\text{-}1050 \text{ cm}^{-1}$ verificam-se bandas que correspondem à vibração da ligação C-O. Estas últimas bandas são visíveis no espectro pois os cristais não foram lavados antes de serem feitas estas análises.

Tal como se pode observar na Figura 6.43 a amostra perdeu aproximadamente 14 % da sua massa o que levará a crer que essa massa perdida está associada à evaporação de moléculas de água adsorvidas nas fases sólidas bem como a águas que constituem as fases sólidas cristalinas.

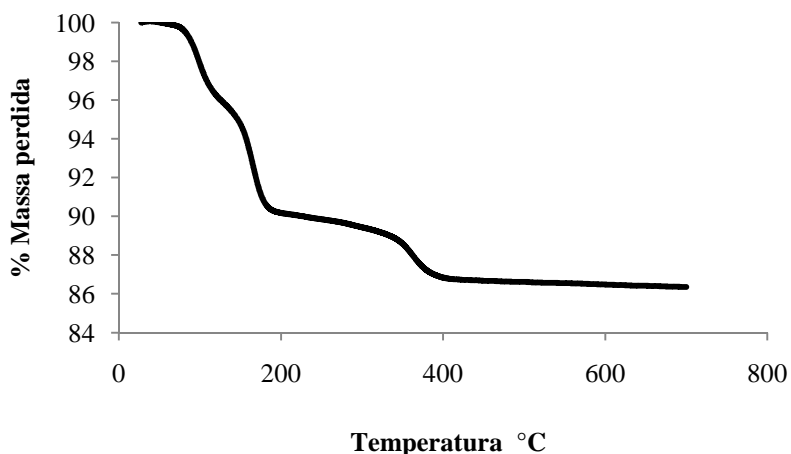


Figura 6.43 - TGA da mistura $\text{SrHAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Sr}_5(\text{AsO}_4)_3\text{Cl}$

Uma vez que a amostra contém hidrogenoarsenato de estrôncio di-hidratado e, arsenato e cloreto de estrôncio, os 14 % da massa perdida correspondem, efectivamente, a 2

moléculas de água o que está de acordo com a fórmula de estrutura determinada por difracção de raio-X de cristal único.

O difractograma de raio-X de pó mostrado na Figura 6.44 ilustra a presença de duas fases sólidas cristalinas uma das quais identificadas imediatamente: $\text{Sr}_5(\text{AsO}_4)_3\text{Cl}$ ^[90].

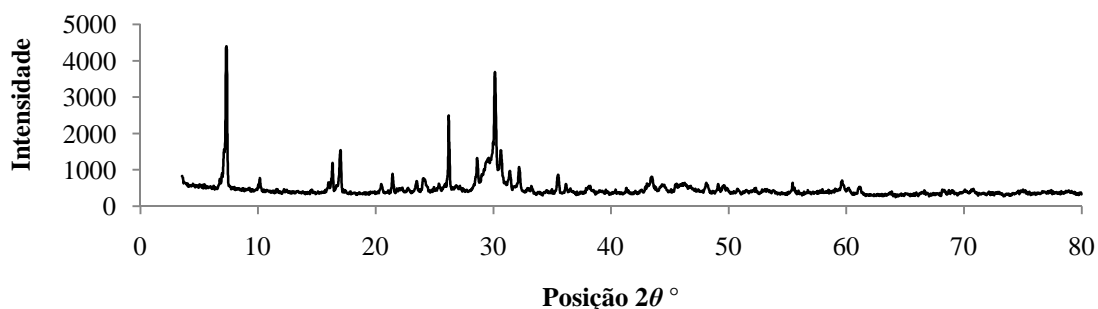


Figura 6.44 - Difractograma de raio-X da mistura $\text{SrHAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Sr}_5(\text{AsO}_4)_3\text{Cl}$

A outra fase sólida cuja identificação não foi imediata pôde-se comparar com a fase identificada nos hidrogenoarsenatos de estrôncio da secção anterior (6.3.2). Os picos que não corresponderam à fase $\text{Sr}_5(\text{AsO}_4)_3\text{Cl}$ identificada por comparação com dados existentes na base de dados foram, efectivamente, identificados como comuns aos do hidrogenoarsenato de estrôncio di-hidratado. Uma amostra com uma agulha foi previamente seleccionada e foi feita a difracção de cristal único cujos parâmetros se encontram no Quadro 6.10 e, que já haviam sido referidos no Quadro 6.9, pois trata-se da mesma fase sólida cristalina.

Seguidamente é ilustrada a caracterização feita por SEM e SEM-EDS. Tal como se pode comprovar na Figura 6.45 a existência de agulhas bem como pequenos agregados de outra fase sólida diferente pelo menos ao nível macroscópico.

Imagens com maior ampliação foram registadas e compiladas na Figura 6.45 e, pôde-se comprovar a diferente morfologia e textura das fases sólidas. Estas diferentes fracções da amostra foram submetidas a SEM-EDS com o objectivo de poder quantificar os elementos químicos presentes em cada fracção. Assim, na Figura 6.46 é possível observar uma agulha ampliada 4500x e, a zona seleccionada corresponde à amostra representativa a partir do qual foi possível fazer a análise quantitativa. O EDS permitiu concluir que, esta fracção de amostra contém aproximadamente 24 % de átomos de estrôncio, 22 % de átomos de arsénio e, aproximadamente 54 % de átomos de oxigénio.

Verifica-se que os resultados obtidos, para esta amostra, quando comparados com os dados obtidos na amostra anterior (com a mesma fase sólida cristalina) diferem estando esta divergência associada à quantificação de oxigénio que, muitas vezes se encontra feita por defeito. Contudo, a quantidade de átomos de estrôncio e de arsénio é a mesma isto é, a relação de quantidades de átomos é de 1:1.

Quadro 6.10 - Dados de difracção de cristal único

<i>Fórmula Molecular</i>	<i>SrHAsO₄·2H₂O</i>	<i>Sr₃(AsO₄)₃Cl^[90]</i>
Massa molecular (gmol ⁻¹)	263,56	890,31
Sistema cristalino	Triclínico	Hexagonal
Grupo espacial	$P\bar{1}$	$P6_2/m$
Parâmetros da célula		
<i>a</i> (Å)	7,2342	10,1880(10)
<i>b</i> (Å)	12,3107	
<i>c</i> (Å)	12,716	7,2910(10)
<i>α</i> (°)	88,84	
<i>β</i> (°)	73,97	
<i>γ</i> (°)	74,80	
<i>V</i> (Å ³)	1132,462	655,38(13)
<i>Z</i>	2	2
Radiação utilizada Mo-Kα	$\lambda = 0,71073 \text{ Å}$	
<i>T</i> (K)	150(2)	
Coefficiente de absorção (mm ⁻¹)	16,485	27,992
Região de “varredura” angular θ (°)	2,5-29,14	3,63-29,97
Índices de Miller		
<i>h</i>		-14 a 14
<i>k</i>		-14 a 13
<i>l</i>		-10 a 10

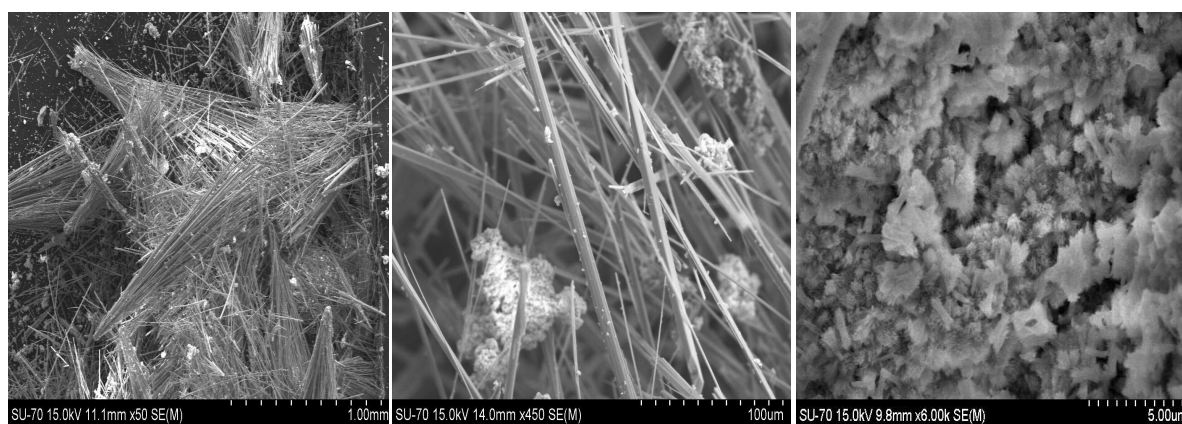


Figura 6.45- Imagens SEM: à esquerda, hidrogenoarsenato de estrôncio di-hidratado e, de arsenato e cloreto de estrôncio (ampliação 50x); ao centro, ampliação de 450x; à direita verifica-se uma ampliação dos aglomerados observados na imagem ao centro (ampliação 6000x)

A informação obtida pelo SEM-EDS indica que a percentagem de átomos de estrôncio na amostra identificada na Figura 6.47 é de aproximadamente 28 %, arsénio 18 %, e

oxigénio 53 % e, 1 % de átomos de cloro. Através destes dados apenas deu para concluir que os átomos de cloro estariam nestas fracções de amostra em vez de se encontrarem nas agulhas, no entanto com percentagem de 1 % é difícil concluir alguma informação. A determinação da fórmula de estrutura não foi possível dado que existiam elevados erros associados à quantificação de estrôncio e de oxigénio por SEM-EDS.

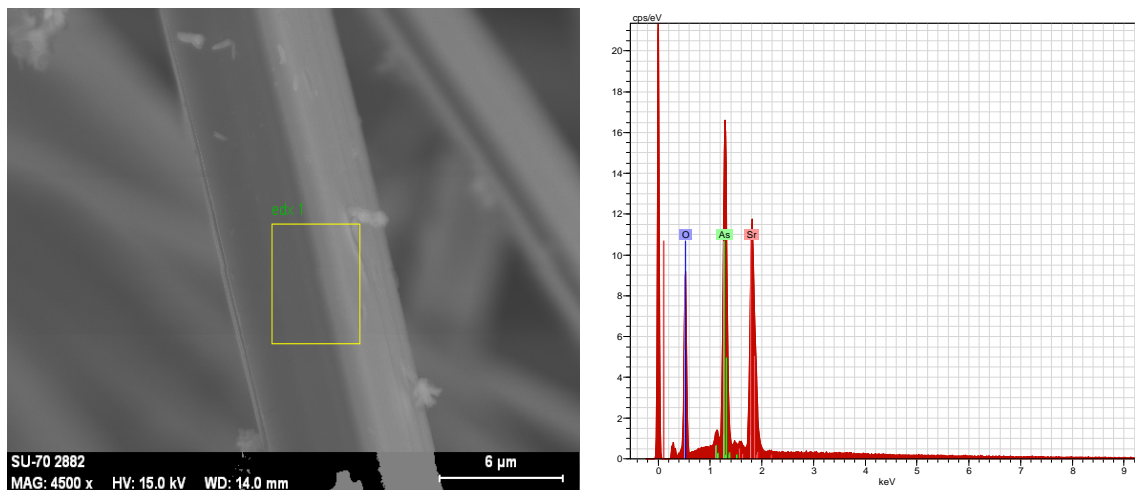


Figura 6.46 - Imagem SEM da fracção que contém apenas agulhas (hidrogenoarsenato de estrôncio di-hidratado), à esquerda ampliada 4500x e, à direita EDS da zona selecionada

Devido ao facto de apenas ter sido quantificado 1 % de átomos de cloro pode-se deduzir que a análise foi feita numa zona limítrofe à outra fase e, a quantidade desta fase é apenas vestigial.

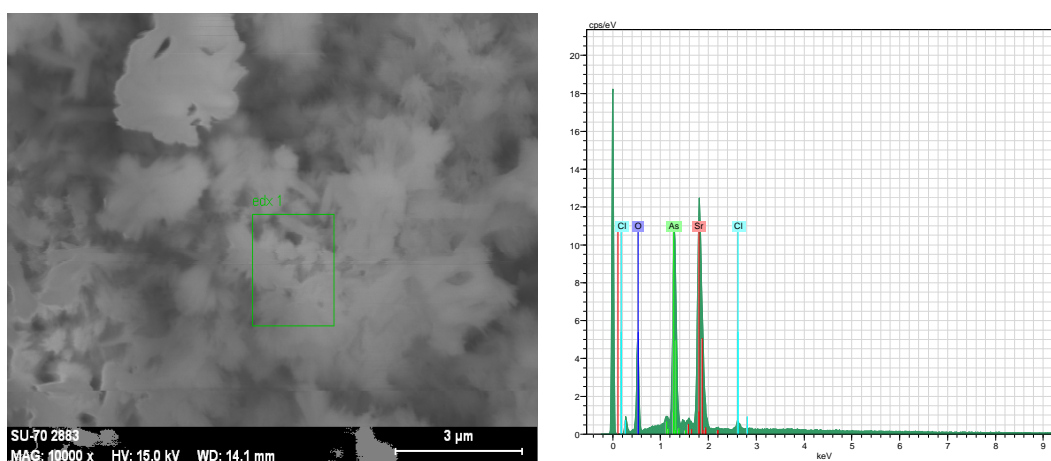


Figura 6.47 - Imagem SEM dos aglomerados (arsenatos e cloretos de estrôncio), à esquerda ampliada 10000x e, à direita EDS da zona selecionada

Para completar a caracterização deste sólido obtido fez-se TEM. Foram seguidos dois procedimentos na preparação das grelhas de TEM: num deles recolheu-se uma gota da solução-mãe onde decorreu a síntese do sólido e, o outro procedimento consistiu na realização de uma suspensão em etanol com uma amostra do sólido sintetizado. Os resultados obtidos encontram-se, respectivamente, na Figura 6.48 e Figura 6.49.

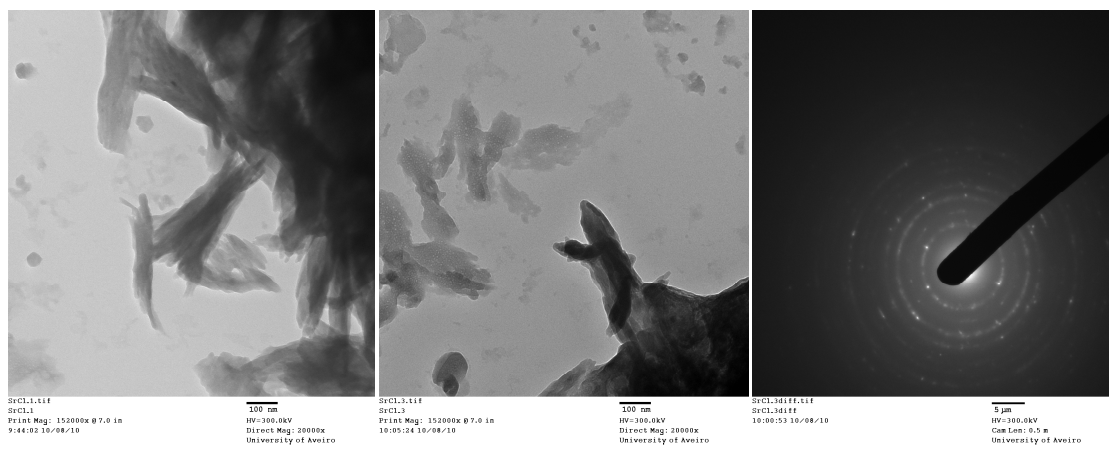


Figura 6.48 - Imagem TEM da amostra que contém $\text{Sr}_5(\text{AsO}_4)_3\text{Cl}$ e $\text{SrHAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ cuja amostra foi recolhida directamente da água-mãe onde ocorreu a síntese. À esquerda e ao centro, imagens ampliadas 20000x, à direita difracção de electrões da imagem ao centro.

Como se pode observar na Figura 6.48 há várias formas de organização do sólido: aglomerados ou em forma de agulha individualizada. Uma vez que o objectivo era caracterizar a fase sólida desconhecida ($\text{SrHAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) fez-se difracção de electrões dessa fracção da amostra pois a amostra era cristalina. Pode-se observar, através da difracção de electrões que estamos perante uma amostra policristalina o que implica que estamos perante vários cristais em vez de termos apenas um monocristal pois observam-se círculos concêntricos e, eventualmente poderão estar sobrepostas as duas fases sólidas cristalinas. Os diâmetros destes círculos concêntricos são: 12,2; 15,8; 20,0; 23,6; 27,2; 28,9; 31,1; 35,0; 42,2 e 44,4 μm . Estes valores estão de acordo com as distâncias interplanares (d_{hkl}) obtidas pelo difractómetro de raio-X para a amostra $\text{SrHAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Uma amostra da solução da água-mãe foi submetida a análise por ICP-MS para quantificar a concentração total de arsénio e de estrôncio. Os resultados obtidos foram: concentração de arsénio $1,32 \times 10^3 \text{ mg As/L}$ e, concentração de estrôncio foi de $4,28 \times 10^3 \text{ mg Sr/L}$. Assim, pode-se afirmar que, 70 % da concentração inicial de arsénio usada na síntese participou em reacções químicas e, em relação ao estrôncio, 52 % da

concentração inicial interveio em reacções químicas para formar os hidrogenoarsenato de estrôncio di-hidratado e, arsenato e cloreto de estrôncio.

Seguidamente são mostradas as imagens recolhidas da grelha que continha a suspensão do sólido cristalino em etanol (Figura 6.49). Efectivamente a morfologia não se assemelha a agulhas no entanto, há umas saliências pontiagudas nas quais se fez uma difracção de electrões e *dark field* para averiguar exactamente a que fase pertencia bem como, qual a dimensão dos cristais contidos. Pode-se comprovar a existência de mais do que um cristal pois o padrão de difracção não é delimitado por pontos mas sim por linhas logo a amostra submetida a difracção de electrões era policristalina.

Estes círculos concêntricos apresentam os seguintes diâmetros: 22,2; 25,3; 31,1; 36,9; 43,0; 44,4; 57,2; 59,4 e, 64,4 μm . Estes valores estão de acordo com as distâncias interplanares (d_{hkl}) obtidas pelo difractómetro de raio-X para a amostra $\text{SrHAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. O que significa que não houve alteração da composição da amostra quando se efectuou a suspensão em etanol e, comprova uma vez mais, a existência da fase sólida cristalina em comum.

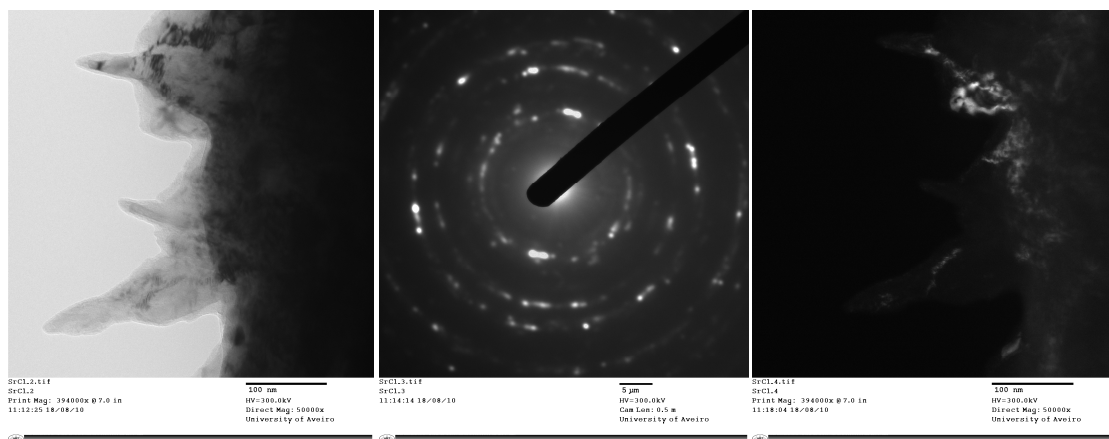


Figura 6.49 - Imagem TEM da amostra que contém $\text{Sr}_5(\text{AsO}_4)_3\text{Cl}$ e $\text{SrHAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ cuja amostra do sólido foi colocada em etanol, preparada a suspensão e feita a imagem. À esquerda, imagem ampliada 50000x, ao centro, difracção de electrões da imagem anterior e, à direita *dark field* da imagem à esquerda.

Relativamente ao *dark field*, observam-se cristais com dimensões muito variadas podendo variar entre ~ 31 nm e 78 nm.

7 Trabalho futuro

O trabalho realizado permitiu responder a algumas questões, mas levantou muitas outras que poderão ser estudadas no futuro. A utilização de materiais HCS-PA e HCS-Ca na sorção de arsénio mostrou-se ser capaz de remover alguma percentagem de arsénio(V). O processo de sorção do arsénio com o material híbrido celulose/sílica-alumina não foi estável devido a oscilações na percentagem de arsénio removido ao longo do tempo bem como do pH. O estudo de fases sólidas contendo arsénio e alumínio foram determinantes para compreender a actuação deste material.

Era importante sintetizar novamente o material HCS-PA utilizando uma quantidade superior de precursor funcional para garantir que existisse maior quantidade de grupos amina. Este novo material ter-se-ia que conseguir caracterizar a orientação dos grupos amina, nomeadamente, para garantir que estes não se encontram voltados para o interior do material (local inacessível ao adsorvato).

Partindo do princípio, a ser testado no ponto anterior, que uma quantidade elevada de grupos amina seria favorável à sorção do arsénio, poder-se-ia sintetizar um material híbrido orgânico/inorgânico de celulose-quitosano/sílica ou apenas quitosano/sílica.

Tendo em consideração alguns dos resultados obtidos na fase final do trabalho experimental é fundamental prosseguir com a caracterização dos materiais sintetizados, nomeadamente, dos arsenatos de alumínio, e estudo das alterações dos materiais durante o processo de envelhecimento. Ainda neste âmbito, deve tentar-se sintetizar e caracterizar o zeólito semelhante ao AlPO_4 , neste caso AlAsO_4 , seguindo o mesmo procedimento ou outro procedimento de síntese. Seria interessante investigar as suas propriedades físicas (ópticas, eléctricas, mecânicas, etc.) e químicas (solubilidade, utilização como catalisador, etc.), com a finalidade de encontrar materiais novos contendo arsénio que pudessem servir de utilização do arsénio extraído das águas.

Relativamente aos arsenatos de estrôncio era importante refinar o processo de síntese da fase sólida não descrita na literatura ($\text{SrHAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e determinar as suas propriedades, nomeadamente, a solubilidade. No entanto, poder-se-ia fazer esta determinação sabendo exactamente a composição do sólido e, a forma como ele evolui com o tempo em contacto com a solução-mãe onde foi sintetizado.

8 Conclusões

O arsénio é um elemento químico abundante em áreas mineiras especialmente ligadas à exploração do ouro que se encontra frequentemente associado à arsenopirite. Há também solos contaminados com quantidades elevadas de arsénio resultante da sua utilização em biocidas na agricultura. Por fim, há locais na Terra com solos e subsolos contendo quantidades elevadas de arsénio, onde há uma grande pressão demográfica e onde se torna premente introduzir sistemas de remoção de arsénio das águas para mitigar os problemas actuais de envenenamento das populações pelo arsénio.

Actualmente, coloca-se à comunidade científica o desafio de encontrar processos para imobilizar o arsénio nos ambientes contaminados por este elemento químico, e também de ser capaz de extrair o arsénio das águas de forma a que a sua concentração total seja inferior a 0,010 mg As/L. Neste contexto, a utilização dos materiais híbridos de celulose/sílica sintetizados no âmbito deste trabalho (propilamina, alumina e carbonato de cálcio) mostraram-se pouco eficientes na remoção do arsénio de uma solução aquosa contendo cloreto de sódio e concentrações totais de arsénio dentro dos limites mais comuns encontrados na literatura (27-172 $\mu\text{g As/L}$). O híbrido celulose/sílica propilamina foi aquele que conseguiu em média remover maior percentagem de arsénio. No entanto comprovou-se a existência de iões que competem com o arsénio(V) pelos mesmos centros activos.

Os valores encontrados para a concentração total final de arsénio nas soluções aquosas utilizadas mostraram que o máximo que se conseguiu extrair das soluções testadas foi sempre inferior a 10 % do total inicial estando a actuação do material muito longe do desejado visto que seria necessário extrair mais de 80 % do arsénio total presente nas soluções utilizadas. Na eficiência da remoção do arsénio por sorção com os diferentes materiais híbridos não esteve em causa o tamanho dos poros dos materiais pois, os materiais estudados apresentaram dimensão média de poro entre 4 e 5 nm. Este valor é muito superior ao diâmetro do ião arsenato (~ 1 nm).

As experiências de síntese de arsenatos de alumínio e de arsenatos de estrôncio originaram misturas de compostos sólidos cujas estruturas ainda não estão

caracterizadas, como foi o caso de sólidos contendo alumínio com estruturas de zeólitos de fosfato de alumínio e zeólito A, e do hidrogenoarsenato de estrôncio di-hidratado.

Contudo, no caso do estrôncio conseguiu-se sintetizar os sólidos hidrogenoarsenato de estrôncio mono-hidratado e, o arsenato e cloreto de estrôncio ($\text{Sr}_5(\text{AsO}_4)_3\text{Cl}$) com a estrutura de apatite, que foram identificados e caracterizados por FTIR, DRX, TGA, DSC, SEM, TEM. O hidrogenoarsenato de estrôncio di-hidratado foi caracterizado pelas técnicas referidas anteriormente bem como por difracção de raio-X de cristal único.

Os sólidos contendo iões arsénio(V) e alumínio não permitiram a realização do estudo por difracção de raio-X de cristal único uma vez que se verificou que as amostras submetidas a esta técnica não difractavam. No sentido de promover o crescimento de alguns destes cristais conduziram-se experiências de envelhecimento que mostraram a falta de estabilidade das fases sólidas sintetizadas, nas condições experimentais de pressão, temperatura e composição das soluções aquosas, continuando estas a alterar-se ao fim de seis meses de contacto sólidos – solução aquosa.

No caso do hidrogenoarsenato de estrôncio di-hidratado o tamanho dos cristais obtidos permitiu o seu estudo por difracção de cristal único conseguindo-se assim caracterizar a célula unitária do cristal que é constituída por duas unidades assimétricas. Esta, organiza-se segundo o sistema cristalográfico triclinico. A reprodução da célula unitária no espaço permitiu representar a estrutura do cristal formada por lamelas que, se ligam umas às outras através de pontes de hidrogénio devido à presença de água.

Apesar de não se ter determinado a solubilidade dos arsenatos de estrôncio sintetizados o rendimento das reacções de síntese esteve compreendido entre 17-28 % mostrando que estes sólidos são provavelmente demasiado solúveis para fins de remediação ambiental do arsénio. Contudo, experiências de solubilidade realizadas em condições experimentais controladas devem originar valores mais precisos e conclusões mais realistas sobre o comportamento destes materiais e a sua possível utilidade.

Este trabalho, mais uma vez, mostrou a necessidade de se estudarem novos materiais contendo superfícies alteradas de forma a formarem ligações fortes com iões contendo arsénio (fundamentalmente arsénio(V)), assim como se continue com estudos de solubilidade de fases sólidas contendo arsénio.

9 Bibliografia

1. Ng, K.-S., Ujang, Z., e Le-Clech, P., *Arsenic removal technologies for drinking water treatment*. Reviews in Environmental Science and Biotechnology, 2004. **3**(1): p. 43-53.
2. Iesan, C.M.; Capat, C.; Ruta, F. e Udrea, I., *Evaluation of a novel hybrid inorganic/organic polymer type material in the Arsenic removal process from drinking water*. Water Research, 2008. **42**(16): p. 4327-4333.
3. Dupont, L., Jolly, G., e Aplincourt, M., *Arsenic adsorption on lignocellulosic substrate loaded with ferric ion*. Environmental Chemistry Letters, 2007. **5**(3): p. 125-129.
4. Mandal, B.K. e Suzuki, K.T., *Arsenic round the world: a review*. Talanta, 2002. **58**(1): p. 201-235.
5. Calvert, J.B., *Arsenic*. Consultado a 31 de Dezembro de 2009. Disponível em <http://mysite.du.edu/~jcalvert/phys/arsenic.htm>. 2004.
6. Abernathy, C., *Chapter 3: Exposure and health effects*, A. Morgan, Editor. 2001: United States Environmental Protection Agency, Washington D. C.
7. Bettencourt, A.M.M., *Especiação e biogeoquímica do arsénio no estuário do Tejo*. 1990, Universidade de Évora: Évora
8. Bronkowska, M.; Figurska-Ciura, D.; Orzel, D.; Styczynska, M.; Wyka, J.; Lozna, K.; Zechalko-Czajkowska, A. e Biernat, J., *Evaluation of plant products from the Legnicko-Glogowski region for their contamination with arsenic*. Food Chemistry, 2008. **109**(1): p. 4-7.
9. Philp, R.B., *Environmental hazards & human health*. 1995, Boca Raton, USA: Lewis Publishers.
10. Uthus, E.O., *Evidence for arsenic essentiality*. Environmental Geochemistry and Health, 1992. **14**(2): p. 55-58.
11. Mayer, D.R., Kosmus, W.; Pogglitsch, H.; Mayer, D. e Beyer, W., *Essential trace-elements in humans - serum arsenic concentrations in hemodialysis-patients in comparison to healthy controls*. Biological Trace Element Research, 1993. **37**(1): p. 27-38.
12. Hossain, M.F., *Arsenic contamination in Bangladesh--An overview*. Agriculture, Ecosystems & Environment, 2006. **113**(1-4): p. 1-16.
13. Srivastava, M.; Ma, L.Q., e Santos, J.A.G., *Three new arsenic hyperaccumulating ferns*. Science of The Total Environment, 2006. **364**(1-3): p. 24-31.
14. Langdon, C.J.; Pearce, T. G.; Meharg, A. A. e Semple, K. T., *Interactions between earthworms and arsenic in the soil environment: a review*. Environmental Pollution, 2003. **124**(3): p. 361-373.
15. Norman, N.C., *Chemistry of Arsenic, Antimony and Bismuth*. 1998, Bristol, UK: Blackie Academic & Professional.
16. Basu, A., Mahata, J.; Gupta, S. e Giri, A. K., *Genetic toxicology of a paradoxical human carcinogen, arsenic: a review*. Mutation Research-Reviews in Mutation Research, 2001. **488**(2): p. 171-194.
17. Turpeinen, R.; Panssar-Kallio, M.; Haggblom, M. e Kairesalo, T., *Influence of microbes on the mobilization, toxicity and biomethylation of arsenic in soil*. Science of The Total Environment, 1999. **236**(1-3): p. 173-180.
18. Turpeinen, R.; Panssar-Kallio M., e Kairesalo, T., *Role of microbes in controlling the speciation of arsenic and production of arsines in contaminated soils*. Science of The Total Environment, 2002. **285**(1-3): p. 133-145.
19. Dermatas, D.; Moon, D. H.; Menounou, N.; Meng, X. G. e Hires, R., *An evaluation of arsenic release from monolithic solids using a modified semi-dynamic leaching test*. Journal of Hazardous Materials, 2004. **116**(1-2): p. 25-38.
20. Singh, A.K., *Chemistry of arsenic in groundwater of Ganges-Brahmaputra river basin*. Current Science, 2006. **91**(5): p. 599-606.
21. Nordstrom, D.K., *Arsenic Geochemistry short course*. 2008: Porto.
22. Garelick, H.; Dybowska, A.; Valsami-Jones, E. e Priest, N. D., *Remediation technologies for arsenic contaminated drinking waters*. Journal of Soils and Sediments, 2005. **5**(3): p. 182-190.
23. Bissen, M. e Frimmel, F.H., *Arsenic - a review. - Part 1: Occurrence, toxicity, speciation, mobility*. Acta Hydrochimica Et Hydrobiologica, 2003. **31**(1): p. 9-18.
24. Angelone M, C.B., *Trace element concentrations in soils and plants of western Europe*. Biogeochemistry of Trace Metals, ed. D.C. Adriano. 2001: Lewis Publishers.
25. Patinha, C.; da Silva, E.F., e Fonseca, E.C., *Mobilisation of arsenic at the Talhadas old mining area--Central Portugal*. Journal of Geochemical Exploration, 2004. **84**(3): p. 167-180.

26. da Silva, E.F.; Zhang, C. S.; Pinto, L. S.; Patinha, C. e Reis, P., *Hazard assessment on arsenic and lead in soils of Castromil gold mining area, Portugal*. Applied Geochemistry, 2004. **19**(6): p. 887-898.
27. Reis, A.; Sousa, A.; Silva, E. e Fonseca, E., *Application of geostatistical methods to arsenic data from soil samples of the Cova dos Mouros mine (Vila Verde-Portugal)*. Environmental Geochemistry and Health, 2005. **27**(3): p. 259-270.
28. Silva, C.; Sousa, H.; Lopes, O. e Favas, P., *Arsenic contamination of drinking water in some localities of Vila Real Northern Portugal*. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2007. **71**(15): p. A938-A938.
29. Reis, A.P.; Da Silva, E. F.; Sousa, A. J.; Patinha, C. e Fonseca, E. C., *Spatial patterns of dispersion and pollution sources for arsenic at Lousal mine, Portugal*. International Journal of Environmental Health Research, 2007. **17**(5): p. 335-349.
30. Palma, P.; Alvarenga, P.; Palma, V.; Matos, C.; Fernandes, R. M.; Soares, A. e Barbosa, I. R., *Evaluation of surface water quality using an ecotoxicological approach: a case study of the Alqueva Reservoir (Portugal)*. Environmental Science and Pollution Research, 2010. **17**(3): p. 703-716.
31. Ministério do ambiente, d.o.d.t.e.d.d.r., *Decreto-Lei n.º 306/2007 de 27 de Agosto*. 2007: Diário da República, 1ª série, N.º 164.
32. Resíduos, E.R.d.S.d.Á.e., *Relatório anual do sector de águas e resíduos em Portugal*, C.d.q.d.á.p.c. humano, Editor. 2008. p. 286.
33. Kumaresan, M. e Riyazuddin, P., *Overview of speciation chemistry of arsenic*. Current Science, 2001. **80**(7): p. 837-846.
34. Burguera, M. e Burguera, J.L., *Flow-injection electrothermal atomic-absorption spectrometry for arsenic speciation using the fleitmann reaction*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 1993. **8**(2): p. 229-233.
35. Vanloon, J.C. e Barefoot, R.R., *Overview of analytical methods for elemental speciation*. Analyst, 1992. **117**(3): p. 563-570.
36. Creed, J.T.; Magnuson, M. L.; Brockhoff, C. A.; Chamberlain, I. e Sivaganesan, M., *Arsenic determination in saline waters utilizing a tubular membrane as a gas-liquid separator for hydride generation inductively coupled plasma mass spectrometry*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 1996. **11**(7): p. 505-509.
37. Sheppard, B.S.; Caruso, J. A.; Heitkemper, D. T. e Wolnik, K. A., *Arsenic speciation by ion chromatography with inductively coupled plasma mass-spectrometric detection*. Analyst, 1992. **117**(6): p. 971-975.
38. Ghimire, K.N.; Inoue, K.; Makino, K. e Miyajima, T., *Adsorptive removal of arsenic using orange juice residue*. Separation Science and Technology, 2002. **37**(12): p. 2785-2799.
39. Perfetti, E.; Pokrovski, G. S.; Ballerat-Busserolles, K.; Majer, V. e Gibert, F., *Densities and heat capacities of aqueous arsenious and arsenic acid solutions to 350 °C and 300 bar, and revised thermodynamic properties of , and iron sulfarsenide minerals*. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2008. **72**(3): p. 713-731.
40. Cullen, W.R. e Reimer, K.J., *Arsenic speciation in the environment*. Chemical Reviews, 1989. **89**(4): p. 713-764.
41. Maeda, S., *Biotransformation of arsenic in freshwater organisms*, in *Arsenic and Old Mustard: Chemical Problems in the Destruction of Old Arsenical and 'Mustard' Munitions*, J.F. Bunnett and M. Mikolajczyk, Editors. 1998. p. 135-148.
42. Magalhaes, M.C.F., *Arsenic. An environmental problem limited by solubility*. Pure and Applied Chemistry, 2002. **74**(10): p. 1843-1850.
43. Bhattacharya, P.; Welch, A. H.; Stollenwerk, K. G.; McLaughlin, M. J.; Bundschuh, J. e Panaullah, G., *Arsenic in the environment: Biology and Chemistry*. Science of The Total Environment, 2007. **379**(2-3): p. 109-120.
44. Johnston, R., Heijnen, H. e Wurzel, P. (2001) *Safe water technology*.
45. Johnston, R., Heijnen, H (2002) *Safe water technology for arsenic removal*.
46. Mondal, P., C.B. Majumder, e B. Mohanty, *Laboratory based approaches for arsenic remediation from contaminated water: Recent developments*. Journal of Hazardous Materials, 2006. **137**(1): p. 464-479.
47. Malik, A.H.; Khan, Z. M.; Mahmood, Q.; Nasreen, S. e Bhatti, Z. A., *Perspectives of low cost arsenic remediation of drinking water in Pakistan and other countries*. Journal of Hazardous Materials, 2009. **168**(1): p. 1-12.
48. Gillman, G.P., *A simple technology for arsenic removal from drinking water using hydrotalcite*. Science of The Total Environment, 2006. **366**(2-3): p. 926-931.

49. Masue, Y., R.H. Loeppert, e T.A. Kramer, *Arsenate and arsenite adsorption and desorption behavior on coprecipitated aluminum : iron hydroxides*. Environmental Science & Technology, 2007. **41**(3): p. 837-842.
50. Lin, T.-F. e Wu, J.-K., *Adsorption of Arsenite and Arsenate within Activated Alumina Grains: Equilibrium and Kinetics*. Water Research, 2001. **35**(8): p. 2049-2057.
51. Sjöström, E., *Wood chemistry : fundamentals and applications*. , ed. S. edition. 1993, San Diego: Academic Press. 293.
52. Carvalho, W.; Canilha, L.; Ferraz, A. e Milagres, A. M. F., *A vision of wood structure, composition and biodegradation*. Quimica Nova, 2009. **32**(8): p. 2191-2195.
53. Melo, J.S.S.M., M. J.; Burrows, H. D.; Gil, M. H., *Química de Polímeros*. 2004, Coimbra: Imprensa da Universidade de Coimbra. 665.
54. Lewin, M.G., I. S., *Wood structure and composition*. Marcel Dekker ed. Vol. 11. 1991, New York International Fiber Science and technology. 488.
55. Festucci-Buselli, A.R.O.C.W.J.P.C., *Structure, organization, and functions of cellulose synthase complexes in higher plants*. Braz. J. Plant Physiol., 2007. **19**(1): p. 1-13.
56. Zugenmaier, P., *Conformation and packing of various crystalline cellulose fibers*. Progress in Polymer Science, 2001. **26**(9): p. 1341-1417.
57. Pascoal Neto C., E.D., Pinto P, Silvestre A., e Freire C., *Química da madeira de eucalyptus globulus: especificidades e impacto nos processos de cozimento e de branqueamento*. Pasta e Papel, 2005. **7**: p. 32-42.
58. Osullivan, A.C., *Cellulose: the structure slowly unravels*. Cellulose, 1997. **4**(3): p. 173-207.
59. S. Sequeira, D.V.E., I. Portugal, *Cellulose-Silica Hybrid Materials Obtained by Heteropolyacid Catalyzed Sol-Gel Synthesis*, in *Materials, Chemicals, Energy from forest biomass - ACS Symposium Series D.S. Argyropoulos*, Editor. 2007, American Chemical Society: Washington.
60. Kickelbick, G., *Hybrid Materials. Synthesis, Characterization, and Applications*. 2007, Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. 1-48.
61. Yano, S., K. Iwata, e K. Kurita, *Physical properties and structure of organic-inorganic hybrid materials produced by sol-gel process*. Materials Science & Engineering C-Biomimetic and Supramolecular Systems, 1998. **6**(2-3): p. 75-90.
62. Jang, S.W., J.C. Kim, e J.H. Chang, *Preparation and characterization of cellulose nanocomposite films with two different organo-micas*. Cellulose, 2009. **16**(3): p. 445-454.
63. Hou, A.Q., Y.Q. Shi, e Y.H. Yu, *Preparation of the cellulose/silica hybrid containing cationic group by sol-gel crosslinking process and its dyeing properties*. Carbohydrate Polymers, 2009. **77**(2): p. 201-205.
64. Xie, K.L., Y.H. Yu, e Y.Q. Shi, *Synthesis and characterization of cellulose/silica hybrid materials with chemical crosslinking*. Carbohydrate Polymers, 2009. **78**(4): p. 799-805.
65. Sequeira, S.; Evtuguin, D. V.; Portugal, I. e Esculcas, A. P., *Synthesis and characterisation of cellulose/silica hybrids obtained by heteropoly acid catalysed sol-gel process*. Materials Science & Engineering C-Biomimetic and Supramolecular Systems, 2007. **27**(1): p. 172-179.
66. A. Méndez-Vilas, J.D., *Modern Research and Educational Topics in Microscopy*. 2007. 726-733.
67. Sequeira, S., D.V. Evtuguin, e I. Portugal, *Preparation and Properties of Cellulose/Silica Hybrid Composites*. Polymer Composites, 2009. **30**(9): p. 1275-1282.
68. Guibal, E., *Interactions of metal ions with chitosan-based sorbents: a review*. Separation and Purification Technology, 2004. **38**(1): p. 43-74.
69. Gupta, A., V.S. Chauhan, e N. Sankararamakrishnan, *Preparation and evaluation of iron-chitosan composites for removal of As(III) and As(V) from arsenic contaminated real life groundwater*. Water Research, 2009. **43**(15): p. 3862-3870.
70. Boyaci, E., A.E. Eroglu, e T. Shahwan, *Sorption of As(V) from waters using chitosan and chitosan-immobilized sodium silicate prior to atomic spectrometric determination*. Talanta, 2010. **80**(3): p. 1452-1460.
71. Dabrowski, A., *Adsorption -- from theory to practice*. Advances in Colloid and Interface Science, 2001. **93**(1-3): p. 135-224.
72. Dechow, F.J., *Separation and Purification Techniques in Biotechnology*. 1989, New Jersey: Noyes Publications. 489.
73. Limousin, G.; Gaudet, J. P.; Charlet, L.; Szenknect, S.; Barthès, V. e Krimissa, M., *Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement*. Applied Geochemistry, 2007. **22**(2): p. 249-275.
74. Basu, S., U.S. Shivhare, e A.S. Mujumdar, *Models for sorption isotherms for foods: A review*. Drying Technology, 2006. **24**(8): p. 917-930.

75. Harter, R.D., *Curve-fit errors in langmuir adsorption maxima*. Soil Science Society of America Journal, 1984. **48**(4): p. 749-752.
76. Guerra, D.L.; Airolidi, C.; Lemos, V. P.; Angélica, R. S.; Viana, R. R., *Aplicação de Zr/Ti-PILC no processo de adsorção de Cu(II), Co(II) e Ni(II) utilizando modelos físico-químicos de adsorção e termodinâmica do processo*. Quimica Nova, 2008. **31**: p. 353-359.
77. Ho, Y.S. e G. McKay, *Pseudo-second order model for sorption processes*. Process Biochemistry, 1999. **34**(5): p. 451-465.
78. Zhang, H. e H.M. Selim, *Kinetics of arsenate adsorption-desorption in soils*. Environmental Science & Technology, 2005. **39**(16): p. 6101-6108.
79. Yin, Y.J.; Allen, H. E.; Huang, C. P.; Sparks, D. L. e Sanders, P. F., *Kinetics of mercury(II) adsorption and desorption on soil*. Environmental Science & Technology, 1997. **31**(2): p. 496-503.
80. Mondal, P.; Mohanty, B.; Majumder, C. B. e Bhandari, N., *Removal of Arsenic from Simulated Groundwater by GAC-Fe: A Modeling Approach*. Aiche Journal, 2009. **55**(7): p. 1860-1871.
81. Elkhatab, E.A., O.L. Bennett, e R.J. Wright, *Arsenite sorption and desorption in soils*. Soil Science Society of America Journal, 1984. **48**(5): p. 1025-1030.
82. Barrachina, A.C., F.B. Carbonell, e J.M. Beneyto, *Kinetics of arsenite sorption and desorption in Spanish soils*. Communications in Soil Science and Plant Analysis, 1996. **27**(18-20): p. 3101-3117.
83. Martin, A.R.; Martins, M. A.; da Silva, Orrf e Mattoso, L. H. C., *Studies on the thermal properties of sisal fiber and its constituents*. Thermochimica Acta, 2010. **506**(1-2): p. 14-19.
84. Cunha, A.G.; Freire, C.S.R.; Silvestre, A.J.D.; Neto, C.P. e Gandini, A., *Preparation and characterization of novel highly omniphobic cellulose fibers organic-inorganic hybrid materials*. Carbohydrate Polymers, 2010. **80**(4): p. 1048-1056.
85. Portugal, I.; Dias, V.M.; Duarte, R.F. e Evtuguin, D.V., *Hydration of Cellulose/Silica Hybrids Assessed by Sorption Isotherms*. Journal of Physical Chemistry B, 2010. **114**(11): p. 4047-4055.
86. Conner, W.C.; Cevalloscandau, J.F.; Weist, E. L; Pajares, J.; Mendioroz, S. e Cortes, A., *Characterization of pore structure - porosimetry and sorption*. Langmuir, 1986. **2**(2): p. 151-154.
87. Mathew, M., *Crystal structure of strontium potassium arsenate octahydrate*. Journal of Chemical Crystallography, 1998. **28**(10): p. 741-746.
88. Jimenez, A.; Prieto, M.; Salvado, M. A. e Garcia-Granda, S., *Structure and crystallization behavior of the (Ba,Sr)HAsO₄H₂O solid-solution in aqueous environments*. American Mineralogist, 2004. **89**(4): p. 601-609.
89. Kreidler, E.R. e Hummel F.A., *The crystal chemistry of apatite: Structure fields of fluor- and chlorapatite*. American Mineralogist, 1970. **55**(1-2): p. 170-184.
90. Weil, M.; Dordevic, T.; Lengauer, C. L. e Kolitsch, U., *Investigations in the systems Sr-As-O-X (X = H, Cl): Preparation and crystal structure refinements of the anhydrous arsenates(V) Sr-3(AsO₄)(2), Sr₂As₂O₇, alpha- and beta-SrAs₂O₆, and of the apatite-type phases Sr-5(AsO₄)(3)OH and Sr-5(AsO₄)(3)Cl*. Solid State Sciences, 2009. **11**(12): p. 2111-2117.
91. Semenova, T.F.; Vergasova, L.P.; Filatov, S.K. e Ananov, V.V., *Alarsite AlAsO₄ is a new mineral from volcanic sublimates*. Doklady Akademii Nauk, 1994. **338**(4): p. 501-505.
92. Frau, F. e S. Da Pelo, *Bulachite, a rare aluminium arsenate from Sardinia, Italy: the second world occurrence*. Neues Jahrbuch Fur Mineralogie-Monatshefte, 2001(1): p. 18-26.
93. Harrison, W.T.A., *Synthetic mansfieldite, AlAsO₄·2H₂O*. Acta Crystallographica Section C- Crystal Structure Communications, 2000. **56**: p. E421-E421.
94. Le Berre, J.F.; Cheng, T.C.; Gauvin, R. e Demopoulos, G.P., *Hydrothermal synthesis and stability evaluation of mansfieldite in comparison to scorodite*. Canadian Metallurgical Quarterly, 2007. **46**(1): p. 1-9.
95. Allen, V.T., Fahey, J.J., e Axelrod, J.M., *Mansfieldite, a new arsenate, the aluminum analogue of scorodite, and the mansfieldite-scorodite series*. American Mineralogist, 1948. **33**(3-4): p. 122-134.
96. Violante, A. e Huang, P.M., *Formation mechanism of aluminum hydroxide polymorphs*. Clays and Clay Minerals, 1993. **41**(5): p. 590-597.
97. Gregory, J. e Duan, J.M., *Hydrolyzing metal salts as coagulants*. Pure and Applied Chemistry, 2001. **73**(12): p. 2017-2026.
98. Duan, J.M. e Gregory, J., *The influence of silicic acid on aluminium hydroxide precipitation and flocculation by aluminium salts*. Journal of Inorganic Biochemistry, 1998. **69**(3): p. 193-201.